

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 27. Oktober 1933

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt
Seite

W. F. JAKÓB und B. JEŻOWSKA-Lwów (Lemberg): Über die elektrochemische Reduktion saurer Perrhenatlösungen. Das komplexe Chlorid des fünfwertigen Rheniums. Mit 7 Figuren im Text. (27. Juli 1933.)	337
E. BERL, K. WINNACKER und H. H. SAENGER-Darmstadt: Über die „blaue Säure“. Bemerkung zu dem Schlußwort von Herrn W. Manchot. (6. August 1933.)	354
WALTER PETZOLD-Jena: Komplexe Chloro- und Bromverbindungen des dreiwertigen Arsens. (16. August 1933.)	355
WALTER PETZOLD-Jena: Komplexe Bromverbindungen des formal vierwertigen Arsens. (16. August 1933.)	365
E. BERL, H. HILLEBRANDT und K. WINNACKER-Darmstadt: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. V. Über den Mechanismus der Sauerstoffübertragung durch Nitrosylschwefelsäure auf Schwefeldioxyd. Mit 8 Figuren im Text. (6. August 1933.)	369
H. HAUPTMANN und M. BALCONI-Göttingen: Über die Bestimmung von Molybdän in Manganmineralen. (5. August 1933.)	380
B. SISSKIND und I. KASARNOWSKY-Moskau: Untersuchungen über die Löslichkeit der Gase. 2. Mitteilung. Löslichkeit des Argons. (10. Aug. 1933.)	385
A. SIEVERTS und W. PETZOLD-Jena: Das System Cadmiumnitrat-Salpetersäure-Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (17. August 1933.)	396
G. TAMMANN und G. BANDEL-Göttingen: Die photographische Entwicklung von Gleitlinien auf deformierten Silberchloridkristallen. Mit 4 Figuren im Text. (1. August 1933.)	403
G. TAMMANN-Göttingen: Die isotherme Kristallisation oder Umwandlung gegebener Massen in Abhängigkeit von der Zeit. Mit 6 Figuren im Text. (17. August 1933.)	407
G. TAMMANN und G. MORITZ-Göttingen: Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Struktur der Eutektika. Mit 6 Figuren im Text. (17. August 1933.)	414

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- G. JANDER und H. WITZMANN: Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. 21. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolymolybdänsäuren, insbesondere die Phosphormolybdänsäuren. (28. September 1933.)
- W. LANGE: Das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ und seine Beeinflussung durch starke Säuren. (1. Oktober 1933.)
- N. A. PUSCHIN und V. STAJIĆ: Über die Legierungen des Galliums mit Aluminium. (7. Oktober 1933.)
- P. PFEIFER und FR. TAPPERMANN: Dipyridyl- und phenanthrolinhaltige Komplexsalze zweiwertiger Metalle. (8. Oktober 1933.)
- P. ROYEN und R. SCHWARZ: Beiträge zur Chemie des Germaniums. 14. Mitteilung. Die Eigenschaften des Polygermens $(\text{GeH}_2)_x$. (10. Oktober 1933.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 214, Heft 4

27. Oktober 1933

Über die elektrochemische Reduktion saurer Perrhenatlösungen

Das komplexe Chlorid des fünfwertigen Rheniums

Von W. F. JAKÓB und B. JEŻOWSKA

Mit 7 Figuren im Text

Die zur Zeit bekannten Untersuchungen über die niedrigeren Oxydationsstufen des Rheniums wurden hauptsächlich auf chemischem Wege ausgeführt. Durch dieselben wurde die Existenz der sowohl in Lösung wie auch in festem Zustande stabilen Verbindungen des 4-wertigen Rheniums¹⁾ sichergestellt. Das Auftreten des 5-wertigen Rheniums in reduzierten Lösungen konnte man nur aus den Beobachtungen von E. TURKIEWICZ²⁾ vermuten. Er bemerkte bei potentiometrischer Titration von salzsauren Perrhenatlösungen nach Zugabe von zwei Äquivalenten von Stannochlorür einen kurzdauernden Potentialabfall, dessen endgültiger negativer Wert sich erst beim größeren Überschuß des Reduktionsmittels einstellte.

Über die elektrochemische Reduktion von Rheniumlösungen sind in der Literatur nur wenige Angaben zu finden. G. HEYNE und K. MOERS³⁾ haben schwachsaure Perrhenatlösungen reduziert und metallisches Rhenium erhalten. Weiter hat H. HÖLEMAN⁴⁾ die bei der Elektroreduktion wäßriger Perrhenatlösungen entstehenden Produkte untersucht, und W. MANCHOT, H. SCHMID und J. DÜSING⁵⁾ machten einige Beobachtungen bei der Reduktion des Anions ReCl_6'' an der Quecksilberkathode. Bereits nach Abschluß unserer Versuche erschien in letzter Zeit eine neue Arbeit von H. HÖLEMAN⁶⁾,

¹⁾ E. ENK, Ber. **64** (1931), 791; H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London **1931**, 666; E. TURKIEWICZ, Roczniki Chemji **12** (1932), 589.

²⁾ E. TURKIEWICZ, l. c.

³⁾ In der Abhandlung von C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE u. K. MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 146, 157.

⁴⁾ H. HÖLEMAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 277.

⁵⁾ W. MANCHOT, H. SCHMID u. J. DÜSING, Ber. **64** (1931), 2907.

⁶⁾ H. HÖLEMAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 195.

welcher feststellte, daß bei der Elektroreduktion salzsaurer Perrhenatlösungen kein 4-wertiges Rhenium in erfaßbarer Menge entsteht. Als Ziel unserer Versuche setzten wir uns die Erforschung der niedrigeren Oxydationsstufen des Rheniums, die während der Elektrolyse saurer Perrhenatlösungen entstehen.

I. Die Reduktion in schwefelsauren Lösungen

In schwefelsauren Lösungen des Perrhenats verläuft die Reduktion unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, der teilweise in Lösung suspendiert ist, teilweise aber auch die Kathode bedeckt und die Bestimmung ihres Potentialverlaufes verhindert. Es sind hier also nur qualitative Beobachtungen und analytische Feststellung der Reduktionsprodukte möglich.

Solche Untersuchungen wurden an verschiedenen, stark sauren Lösungen ausgeführt, bei Benutzung einer Platinkathode mit oder ohne Diaphragma.

Als Anode diente eine Platinspirale, die Kathode bestand aus Platinblech oder einer Platinschale. Eine PUKALL'sche Tonzelle bildete das Diaphragma. Die Perrhenatlösungen waren etwa 0,02 molar. Aus den Versuchen folgt, daß die Elektroreduktion unter diesen Bedingungen nicht quantitativ verläuft, sondern stets von Wasserstoffentwicklung begleitet ist. Die Versuche müssen gesondert besprochen werden, je nachdem sie in schwach oder stark schwefelsauren Lösungen durchgeführt worden sind. Im letzten Falle auch noch unter Berücksichtigung des Vorhandenseins des Diaphragma.

1. Versuche in schwach schwefelsauren Lösungen.

Ohne Rücksicht auf die Benutzung des Diaphragma erhält man in diesem Falle stets als Reduktionsprodukt einen Niederschlag, seiner Zusammensetzung nach dem Metall oder seinen niedrigeren Oxyden entsprechend. Er bildet eine dünne metallisch aussehende, an der Platinschale festhaftende Deckschicht. Die Lösung selbst bleibt farblos.

Als Beispiel werden hier zwei solche Versuche angeführt, und zwar unter Benutzung einer Platinkathode und bei einer Stromdichte von etwa 0,002 Amp./cm². Nach durchgeführter Elektrolyse wurde die Platinschale im CO₂-Strom getrocknet, danach gewogen. — Darauf wurde der Niederschlag unter gelinder Erwärmung mit alkalischer Permanganatlösung behandelt und nach Zugabe eines Überschusses an n/10-H₂C₂O₄ mittels n/10-KMnO₄ zurücktitriert.

Versuch I. Elektrolyt: 0,5 n-H₂SO₄. Mit Diaphragma. Niederschlagsmenge 0,0416 g.

Berechnet cm ³ n/10-KMnO ₄ zur Oxydation des reinen Re-Metalls .	15,63
Verbraucht cm ³	11,31

Versuch II. Elektrolyt: 1 n-H₂SO₄, ohne Diaphragma. Niederschlagsmenge 0,0301 g.

Berechnet cm ³ n/10-KMnO ₄	11,30
Verbraucht cm ³	8,6

2. Versuche in stark schwefelsauren Lösungen

Bei wachsender Säurekonzentration des Elektrolyten nahm der Niederschlag immer mehr an oxydischem Aussehen zu. Er setzte sich nicht nur an der Kathode, sondern auch an der Hilfselektrode fest und schwamm noch im Elektrolyten. Die Elektrolytlösung war anfänglich tiefbraun bis graublau gefärbt, bei fortlaufender Elektrolyse wurde die Lösung braungrünlich. Die Elektrolytlösung nimmt an der Luft violette Färbung an. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag ist tiefschwarz. In Ammoniak und Alkalien löst er sich unter Oxydation farblos. Seine salzsaure Lösung nimmt bei Erwärmung eine grüne Färbung an. Solche Lösungen wirken reduzierend, z. B. auf Ferrisalz, Cuprisalz und Molybdate. Seinen chemischen Eigenschaften und seinem äußerlichen Aussehen nach unterscheidet sich dieser Niederschlag ganz bedeutend von dem durch die Hydrolyse von K₂ReCl₆ entstehenden Hydroxyd, auch von dem von uns erhaltenen fünfwertigen Rheniumhydroxyd. In der ohne Diaphragma durchgeführten Elektrolyse färben sich die Lösungen violett und scheiden den schwarzen Niederschlag aus. Nach längerer Elektrolysendauer wird die Lösung farblos. In stark schwefelsauren Lösungen wurde die Elektrolyse mehrere 10 Stunden lang durchgeführt. Darauf wurde sie samt Niederschlag mit n/10-KMnO₄ titriert. Die dazu verbrauchte Permanganatmenge betrug gewöhnlich nahe 4 Äquivalente.

Aus den zur Zeit durchgeführten Versuchen ist zu folgern, daß in stark schwefelsauren Lösungen niedrigere Rheniumoxyde und in verdünnter Schwefelsäure wahrscheinlich sich Rheniummetall als Reduktionsprodukt bildet.

II. Die Reduktion salzsaurer Lösungen

Qualitative Untersuchungen der Elektroreduktion salzsaurer Lösungen des Perrhenats unter Anwendung eines Diaphragma ergaben, daß eine sichtbare Reduktion nur bei höherer Säurekonzentration erfolgt. An HCl ungefähr 7 n-Lösungen erscheinen dunkel,

infolge Ausscheidung einer kolloiden Suspension. Bei noch höheren Säurekonzentrationen gibt die Elektrolyse klare Lösungen von gelber, grünlichgelber und grüner Färbung.

Der Fortschritt der Elektrolyse wurde durch Potentialbestimmungen der unter konstanter Stromdichte stehenden Kathode, sowie einer Hilfselektrode bestimmt. Diese Methode wurde bereits öfters von verschiedenen Autoren gewählt, u. a. von A. CHILESOTTI und F. FOERSTER bei der Untersuchung der Elektroreduktion der Molybdän-¹⁾ und Vanadinsäure.²⁾ Sie ist besser zur Untersuchung niedrigerer Oxydationsstufen geeignet als die Messungen der bei wechselnder Stromdichte eintretenden Potentialänderungen der Kathode. Die Apparatur ähnelte der von F. FOERSTER benutzten.³⁾ Die zylindrische Kathode befand sich in einem durch Gummistopfen verschlossenen Becherglase; konzentrisch zu ihr die Anodenzone aus PUKALL'scher Masse, die die Anode in Form einer Pt-Spirale faßte. Ein Flügelrührer bewegte sich zwischen Kathode und Anodenzone. An der Außenseite der Kathode waren die stromlos gehaltene Hilfselektrode und der die Kathode berührende elektrolytische Heber angeordnet. Im Gummistopfen fanden noch die den Gaszu- und -abfluß besorgenden Glasröhren Platz. In einigen Versuchen wurden die entweichenden Gase im Azotometer aufgefangen und daraus etwas über die Stromausbeute gefolgert. Die Versuche wurden bei 20° C ausgeführt. Als Bezugselektrode wurde die n/1-Kalomelektrode gewählt. Die Stromstärke bestimmte man mit einem Präzisionsamperemeter.

Das Elektrolytvolumen im Kathodenraum wurde zu 100 cm³ innegehalten. Die Lösungen waren an Perrhenat 0,01—0,02 molar. Sie waren an Salzsäure gesättigt oder bei niedrigeren Konzentrationen 10—7 normal. Als Anolyt diente Salzsäure derselben Konzentration wie im Kathodenraum.

Besonders ist hier hervorzuheben, daß KReO₄-Lösungen in starker Salzsäure eine gelbe oder grüne Färbung annehmen, welche bei Sättigung mit Chlorwasserstoff noch intensiver wird. Es wurde jedoch festgestellt, daß diese Erscheinung nicht auf einer Reduktion des Re_{VII} beruht, dadurch also keine Fehler bei der eigentlichen Elektroreduktion entstehen.

¹⁾ A. CHILESOTTI, Z. Elektrochem. **12** (1906), 145, 174; F. FOERSTER, E. FRICKE u. R. HAUSWALD, Z. phys. Chem. **146** (1929), 177.

²⁾ F. FOERSTER u. F. BÖTTCHER, Z. phys. Chem. **151** (1930), 321.

³⁾ F. FOERSTER, l. c.

1. Reduktion an glattem Platin

Als Kathode wurde bei diesen Versuchen eine WINKLER'sche Drahtnetzelektrode (50 cm^2 wirksamer Fläche), als Indikator-elektrode ein Platinblech benutzt. Vor jedem Versuch wurden die Elektroden 24 Stunden lang in Chromschwefelsäure getaucht.

KReO₄-Lösungen in 7 n-HCl

Die in 7 n-HCl elektrolysierten Perrhenatlösungen färben sich anfangs grünlichgelb, hiernach bräunlichgrün. Die bräunliche Färbung ist als Folge der Hydrolyse einer niedrigeren Oxydationsstufe anzusehen.

Die kathodische Polarisation ist in diesen Versuchen besonders stark, was an dem steilen Abfall der Potentialkurven zu erkennen ist. Aus diesem Grunde ist an der Kathode ein dem Verschwinden der höheren Oxydationsstufe entsprechender Potentialsprung nicht zu erwarten.

Die Kathode erreicht schnell das eine Wasserstoffentwicklung bedingende Potential, und die Reduktion verläuft von nun an mit geringerer Stromausbeute. Der Potentialverlauf der Hilfselektrode ist nicht streng wiederholbar. In allen Fällen setzt aber anfänglich ein steiler Potentialabfall ein, der in einer wenig charakteristischen Kurve verläuft.

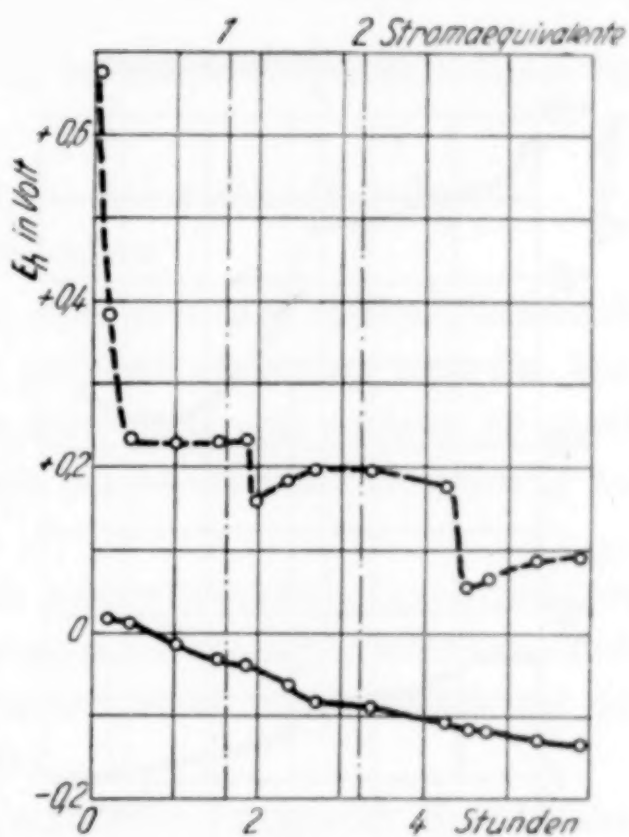


Fig. 1. Versuch I. 0,7% KReO₄ in 7 n-HCl. $D_k = 0,0008 \text{ Amp./cm}^2$. Stromstärke 0,04 Amp.

— Kathode; --- Hilfselektrode

KReO₄-Lösungen in 9 n-HCl

In 9 n-Salzsäure ist eine Hydrolyse der Reduktionsprodukte nicht mehr zu beobachten. Die Lösungen nehmen während der Elektrolyse anfänglich eine gelbe bzw. grünlichgelbe Färbung an, welche ins Grüne übergeht (vgl. Fig. 2).

Diese Elektrolyse ist auch durch starke kathodische Polarisation gekennzeichnet, was an der hohen Potentialdifferenz zwischen der Kathode und Hilfselektrode zu erkennen ist. Das Potential der

Kathode fällt langsam. Die Elektrolyse verläuft anfangs mit voller Stromausbeute, erst nach einer gewissen Zeitdauer, die ungefähr dem Durchgang eines Stromäquivalentes entspricht, stellen sich Hemmungen ein, welche die Wasserstoffentwicklung beeinflussen.

Die Anfangspotentiale der Hilfselektrode liegen zwischen $E_h = +0,8$ Volt und $E_h = +0,7$ Volt. Nach einer gewissen Zeitdauer fällt das Potential und erreicht seinen negativsten Wert bei etwa $E_h = +0,5$ Volt. Sein weiterer Verlauf ist bedeutungslos.

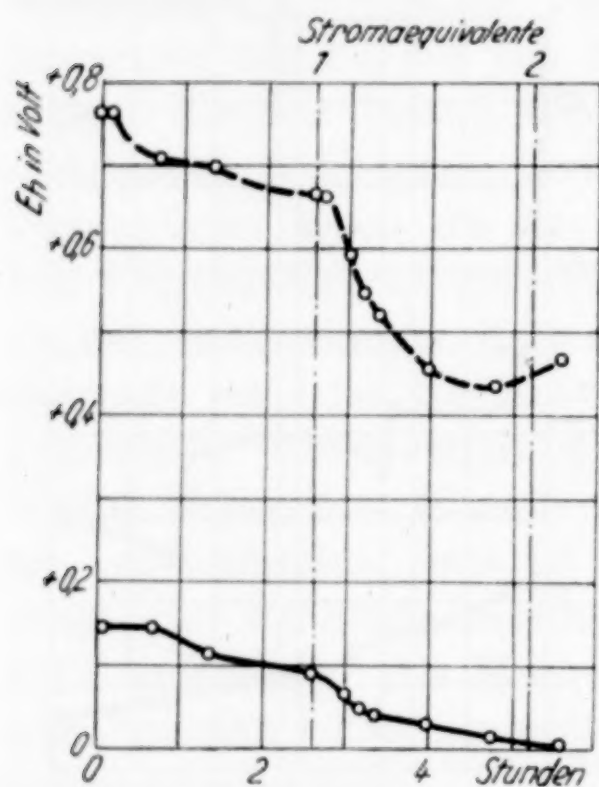


Fig. 2. Versuch II. 0,5% KReO_4 in 9 n-HCl. $D_k = 0,0008 \text{ Amp./cm}^2$.
Stromstärke: 0,04 Amp.

— Kathode; --- Hilfselektrode

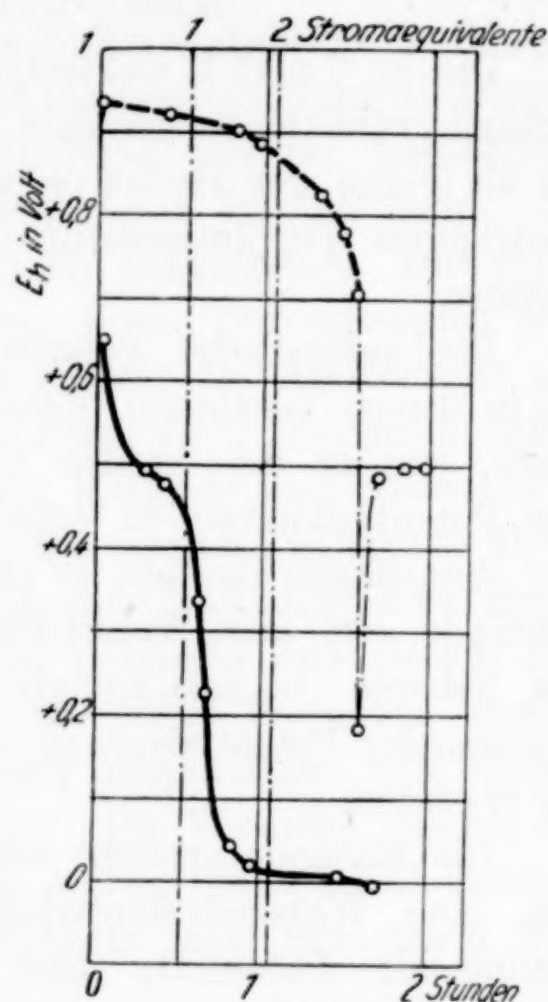


Fig. 3. Versuch III. 0,578% KReO_4 ($^{2/100}$ molekular)
 $D_k = 0,0016 \text{ Amp./cm}^2$. Stromstärke: 0,1 Amp. 60 cm^2 wirksame Kathodenoberfläche

— Kathode; --- Hilfselektrode

KReO_4 -Lösungen, bei 20° an HCl gesättigt

Es schien interessant, den Verlauf der Elektroreduktion bei noch höherer Säurekonzentration zu verfolgen. Es wurden deshalb Versuche mit bei Zimmertemperatur an gasförmigem HCl gesättigten Perrhenatlösungen vorgenommen (vgl. Fig. 3).

Die anfänglich gelbe Lösung des Perrhenats in konzentrierter Salzsäure wird während der Elektrolyse grün. Die Kathode zeigt anfänglich in diesen Lösungen eine geringere Polarisierung, welche bei weiterem Stromdurchgang anwächst. Nach Durchgang eines Strom-

äquivalents werden die Reaktionshemmungen so bedeutend, daß das Kathodenpotential bis auf etwa $E_h = 0$ Volt fällt. Dieser Potentialabfall der Kathode wird nicht durch einen Potentialsprung an der Hilfselektrode begleitet. Ein solcher macht sich erst nach Durchgang von mehr als 2 Stromäquivalenten bemerkbar und zeigt das Verschwinden von Re_{VII} in Lösung an. Eine in diesem Moment mit Kaliumpermanganat titrierte Elektrolytlösung verbraucht 2 Äquivalente desselben. Der Potentialsprung entspricht also der Reduktion: $\text{Re}_{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}_v$.

50 cm³ Elektrolytlösung, welche 0,2890 g KReO_4 entsprechen, verbrauchen 19,9 cm³ n/10- KMnO_4 .

Die zur Oxydation von Re_v auf Re_{VII} berechnete n/10- KMnO_4 -Menge beträgt 20,0 cm³.

Die Reduktion salzsaurer, KJ enthaltenden KReO_4 -Lösungen

Aus den obigen Versuchen folgt, daß sich die Ox-Red-Potentiale $\text{Re}_{\text{VII}}/\text{Re}_{\text{VII-X}}$ an der Platinkathode schlecht einstellen und ihr Verlauf oft nicht wiederholbar ist. Die hier auch von Anfang an stark sich bemerkbar machende Polarisierung erschwert die Erforschung der Elektroreduktion.

Um wenigstens teilweise diesen unerwünschten Erscheinungen zu entgehen, wurde nach einem Katalysator gesucht, welcher einerseits die Potentialeinstellung erleichtern könnte, andererseits auf die Kathode depolarisierend wirken sollte.

Als ein für die Reduktion des Perrhenats geeigneter Katalysator erwies sich Kaliumjodid, welches bereits erfolgreich bei der potentiometrischen Titration von Perrhenat mit Chromochlorür¹⁾ als Potentialregler angewandt wurde.

Zu diesen Versuchen wurden 0,35%ige (0,01 molar)-Kaliumperrhenatlösungen gebraucht.

Als besonders interessant ist nur der Verlauf der Elektroreduktion in starker Salzsäure (9-n und 10-n) hervorzuheben.

Kaliumjodid wurde zu den kalten Perrhenatlösungen hinzugefügt. Solche Lösungen schieden freies Jod aus und färbten sich desto tiefer gelb, je mehr Kaliumjodid gebraucht war (vgl. Fig. 4 u. 5).

Die Elektroreduktion in Anwesenheit von KJ erfolgt anfangs mit geringer Polarisierung, welche um etwa 0,3 Volt kleiner ist wie unter denselben Versuchsbedingungen, aber ohne Zusatz von KJ. Erst nach dem Durchgang zweier Stromäquivalente erfolgt genau

¹⁾ E. TURKIEWICZ, l. c.

nach dem berechneten Zeitabschnitt ein scharfer Potentialsprung bis zu etwa $E_h = 0$ Volt. Von diesem Moment an beginnt die Wasser-

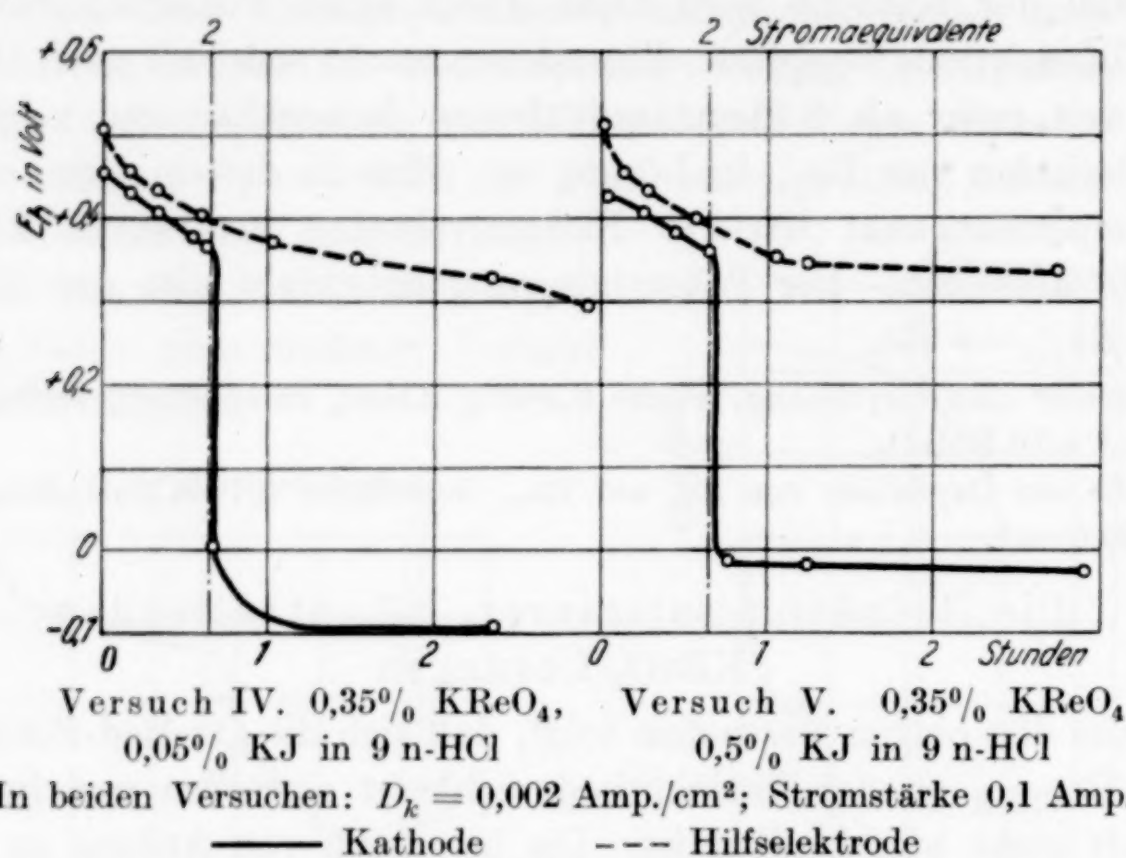


Fig. 4

stoffentwicklung. Die Jodfärbung der Lösung bleibt aber weiter erhalten und verschwindet erst nach längerer Zeitdauer, was auch ein

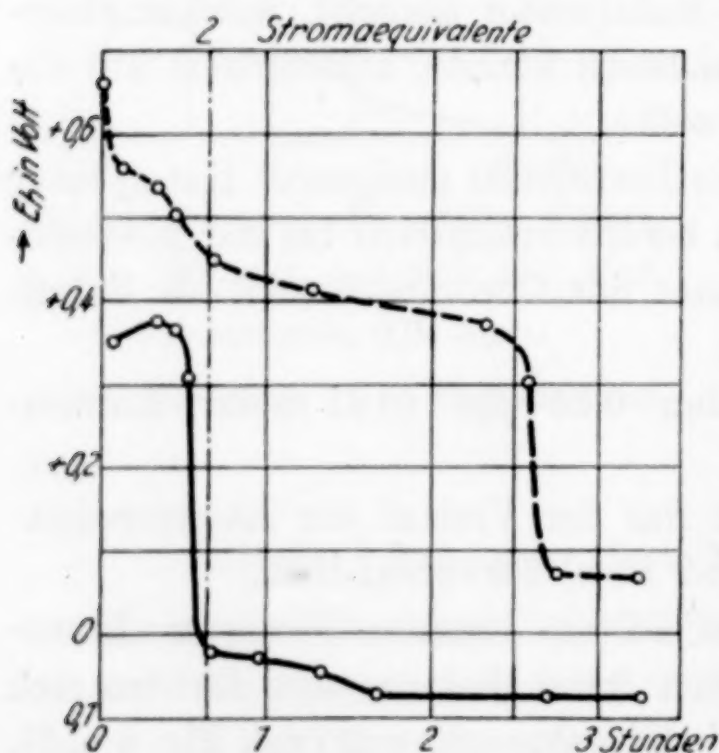


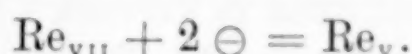
Fig. 5. Versuch VI. 0,35% KReO_4 und 0,201% KJ (1 Äquivalent) in 9 n-HCl. $D_k = 0,002 \text{ Amp./cm}^2$. Stromstärke 0,1 Amp.

Potentialsprung der Hilfselektrode anzeigt, wobei die Lösung grün wird.

Die Depolarisationswirkung von KJ ist viel stärker als die, welche selbst durch höchste Konzentration von HCl hervorgerufen wird. Ihre Wirkung ist jedoch insofern von derjenigen des Chlorwasserstoffes verschieden, als HJ die Perhenatsäure bereits bei Zimmertemperatur reduziert. Bei Anwendung zweier Äquivalente von HJ kann Rhenium bis zur fünften Oxydationsstufe reduziert werden. Dies wurde auf

präparativem Wege bestätigt. Die Depolarisationswirkung von KJ kann also auf der Vermittlung zwischen den an der Kathode

sich abspielenden Reduktionsvorgängen beruhen. Besonders kennzeichnend für diesen Vorgang ist das Auftreten des Potentialsprunges nach Durchgang zweier Stromäquivalente, ohne Rücksicht auf die angewandte KJ-Menge, sowie der Umstand, daß nach dem Potentialsprung der Kathode in Lösung sich noch geringe Jodmengen befinden, welche weiterer Reduktion nur mit ganz schwacher Stromausbeute unterliegen. Die stöchiometrische Lage des Potentialsprunges besagt, daß die Bruttoreaktion unter diesen Umständen wie folgt verläuft:



Ihr folgt aber noch in gewissem Maße eine weitere Reduktion von Re durch HJ. Die letzte Reduktion bringt in die Lösung diese Jodmengen, welche nach dem Potentialsprung der Kathode freibleiben.

2. Die Reduktion an der platinieren Platindrahtnetz-kathode

Die Versuche an der platinieren Kathode wurden auf dieselbe Weise wie an der Platinkathode ausgeführt. Als Hilfselektrode wurde ein platinieren oder glattes Platinblech benutzt. Die Lösungen waren an HCl 9-n. Im Versuch VII wurden die Kathode und Hilfselektrode zuvor anodisch polarisiert. Im Versuch VIII wurde dies nicht vorgenommen, sondern die Elektrode war nur 24 Stunden lang in Chromschwefelsäure aufbewahrt.

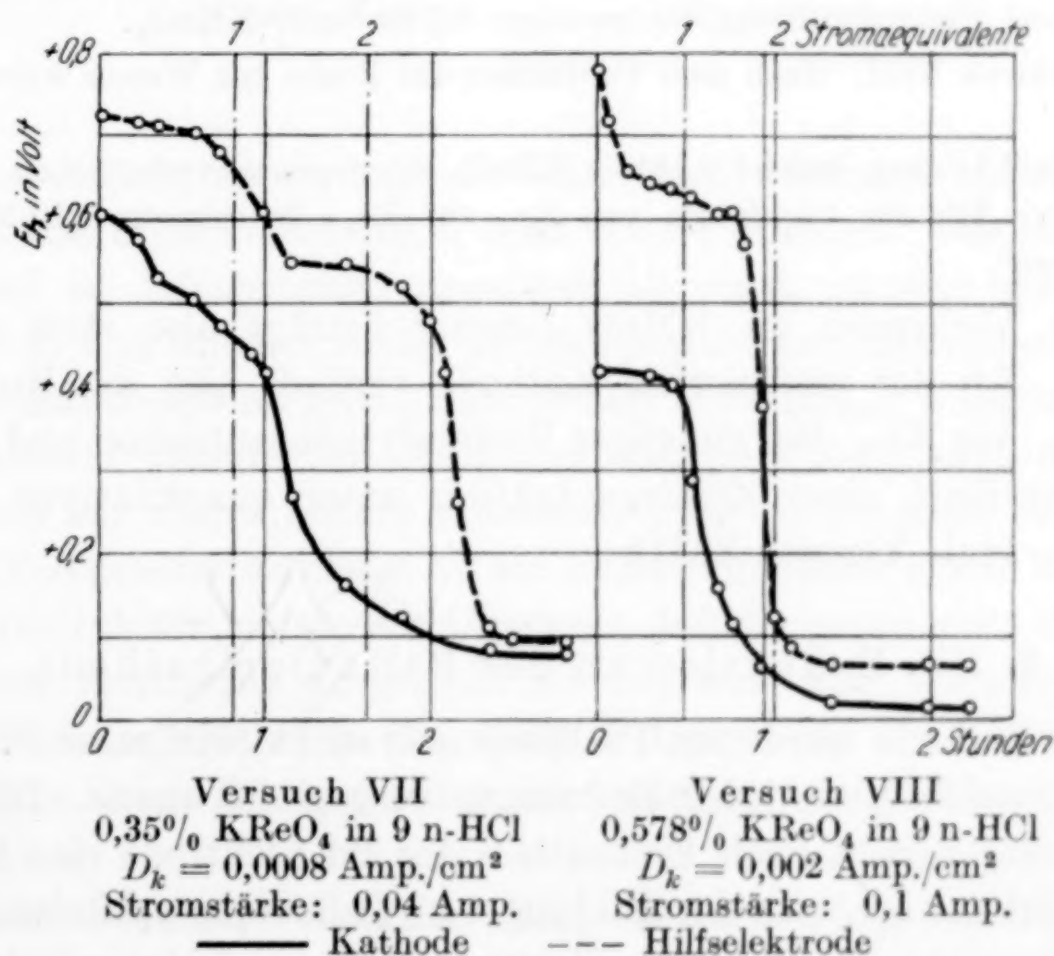


Fig. 6

Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und Hilfselektrode nicht so groß wie an der Platinkathode ist. Der Elektroreduktion stehen hier also geringere Hindernisse entgegen, doch die Polarisierung an der platinieren Kathode ist noch beträchtlich. Nach Durchgang ungefähr eines Stromäquivalents setzt der Potentialabfall an der Kathode ein und dauert über ein weiteres Stromäquivalent an. Danach beginnt die Wasserstoffentwicklung. Die Hilfselektrode zeigt einen scharfen Potentialsprung an, und zwar in Versuch VIII streng bei Beendigung der Reaktion $\text{Re}_{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}_{\text{V}}$. In Versuch VII ist der Potentialsprung stark nach der Re_{V} -Seite verdrängt. Die Elektrolytlösungen sind anfangs grünlich, bei fortschreitender Reduktion hellgrün gefärbt.

Unmittelbar nach dem Potentialsprung an der Hilfselektrode wurden aus der Katholytlösung Proben entnommen und mit $n/10\text{-KMnO}_4$ titriert.

Versuch VII. 1. Nach dem Verdünnen der Probe mit Wasser wurde sofort titriert.

25 cm³ Elektrolytlösung, welche 0,0875 g KReO_4 entsprechen, verbrauchen 5,9 cm³ $n/10\text{-KMnO}_4$. Die zur Oxydation von Re_{V} auf Re_{VII} berechnete $n/10\text{-KMnO}_4$ -Menge beträgt 6,05 cm³.

2. Eine weitere Probe der Katholytlösung wurde zwecks HCl -Vertreibung im Vakuum eingedampft, mit Wasser verdünnt und titriert.

25 cm³ Elektrolytlösung verbrauchen 5,6 cm³ $n/10\text{-KMnO}_4$.

Versuch VIII. Nach dem Verdünnen der Probe mit Wasser wurde sofort titriert.

25 cm³ Lösung, welche 0,1445 g KReO_4 entsprechen, verbrauchen 10,3 cm³ $n/10\text{-MnO}_4$. Die zur Oxydation von Re_{V} auf Re_{VII} berechnete $n/10\text{-MnO}_4$ beträgt 10 cm³.

Der Verbrauch an KMnO_4 -Lösung beträgt also stets 2 Äquivalente. An der platinieren Kathode verläuft also die Reduktion von Re_{VII} bis Re_{V} . Bei günstiger Elektrolytkonzentration und Stromdichte verläuft diese Elektroreduktion unter quantitativer Stromausbeute (vgl. Versuch VIII).

3. Die Reduktion an der Palladiumkathode.

Als Kathode wurde ein Pd-Blech gebraucht (wirksame Fläche = 36 cm²), welches vor jeder Benutzung ausgeglüht wurde. Die Elektrolytlösung nimmt nach Eintauchen der Pd-Elektrode eine intensiv gelbe Färbung an, was der Bildung von Palladiumverbindungen zuzuschreiben ist. Während der Elektrolyse setzt sich das gelöste Palla-

dium in Form eines schwarzen Niederschlages an der Kathode fest. Als Hilfselektrode in Versuch IX benutzte man einen Palladiumdraht, in anderen wieder ein Platinblech.

Die gebrauchte Salzsäure war 9-n.

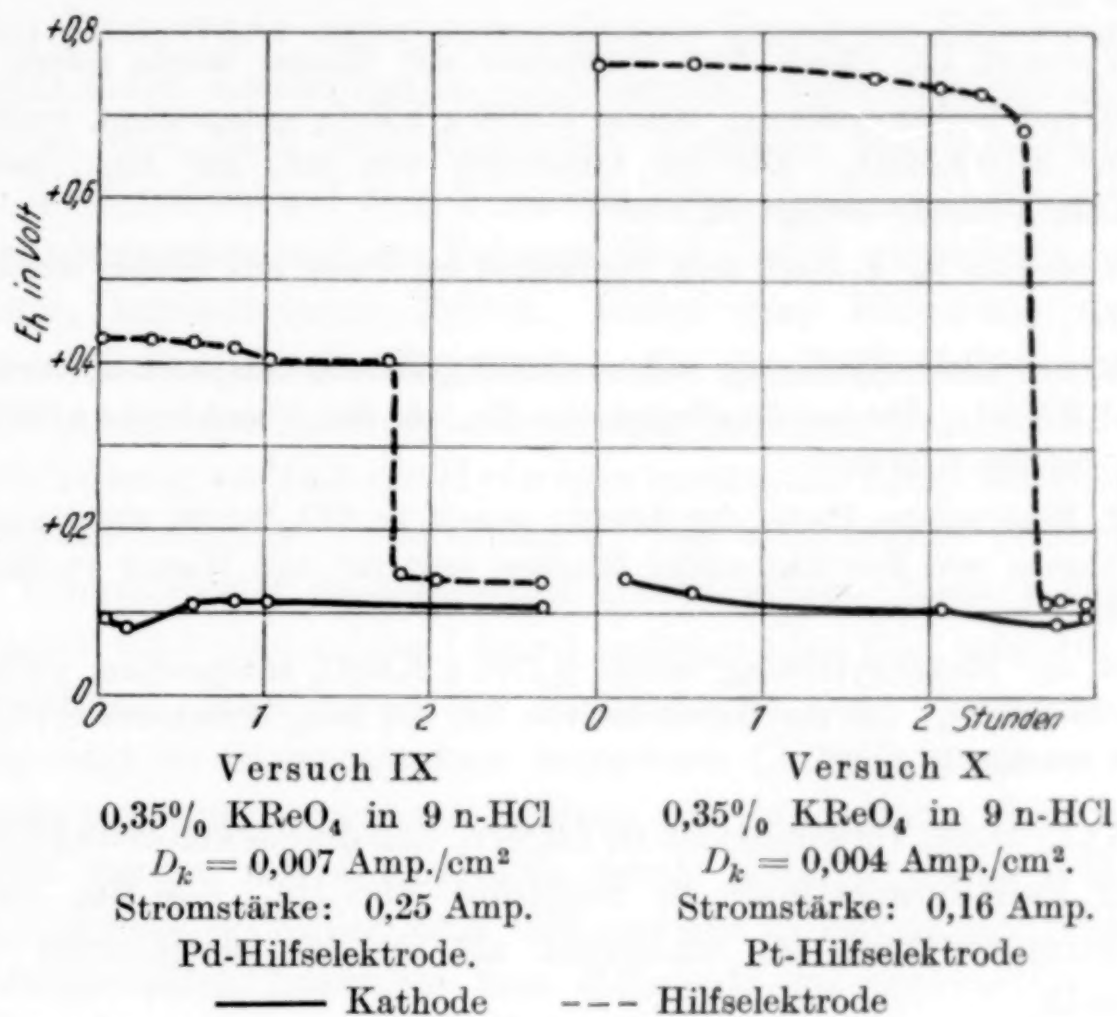


Fig. 7

Von Anfang an wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt, in Gestalt von Blasen erscheint er nach etwa 4 Stunden. Das Kathodenpotential ist infolgedessen negativer als sonst, beträgt etwa $E_h = +0,1$ Volt und erleidet weiter keine wesentlichen Änderungen. Auch die Stromausbeute ist gering und beträgt etwa 15%. Während der an der Kathode ablaufenden Reduktion $\text{Re}_{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}_\text{V}$ zeigt die Hilfselektrode aus Platin höhere Potentialwerte, wie sie sonst unter denselben Versuchsbedingungen an der Palladiumhilfselektrode auftreten. Den Grund dafür bildete der Umstand, daß der gebrauchte Pd-Draht nicht vor Benutzung ausgeglüht worden war, also Wasserstoff enthalten konnte, welcher in der nächsten Umgebung der Elektrode das Verhältnis $\text{Re}_{\text{VII}} : \text{Re}_\text{V}$ zugunsten der niedrigeren Oxydationsstufe verschiebt.

Nach beendeter Reaktion $\text{Re}_{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}_\text{V}$ erfolgt an der Hilfselektrode ein starker Potentialsprung bis zu $E_h = +0,15$ Volt reichend.

Die anfangs gelbe Elektrolytfärbung geht während der Elektroreduktion ins Grüne über.

Die sofort nach dem Potentialsprung entnommenen Proben zeigten bei Titration die Anwesenheit nur des fünfwertigen Rheniums an.

Versuch IX. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde sofort titriert.

50 cm³ Elektrolytlösung, welche 0,1750 g KReO₄ entsprechen, verbrauchen 12,5 cm³ n/10-KMnO₄. Die zur Oxydation von Re_v auf Re_{vii} berechnete n/10-KMnO₄-Menge beträgt 12,1 cm³.

Versuch X. 1. Nach dem Verdünnen der Probe mit Wasser wurde sofort titriert.

25 cm³ Elektrolytlösung, welche 0,0875 g KReO₄ entsprechen, verbrauchen 5,9 cm³ KMnO₄. Die zur Oxydation von Re_v auf Re_{vii} berechnete n/10-KMnO₄-Menge beträgt 6,05 cm³.

2. Eine andere Probe der Lösung wurde im CO₂-Strom eingedampft und nach Zugabe von Ferrosalz einige Minuten erwärmt, mit Wasser verdünnt und titriert.

50 cm³ Elektrolytlösung, welche 0,1750 g KReO₄ entsprechen, verbrauchen 11,6 n/10-KMnO₄. Die zur Oxydation von Re_v auf Re_{vii} berechnete n/10-KMnO₄-Menge beträgt 12,1 cm³.

Aus obigen Versuchen ist zu folgern, daß die Elektroreduktion auch an der Palladiumkathode in Richtung von Re_{vii} → Re_v verläuft. Die Stromausbeute ist schlechter als an der platinieren Platin-elektrode.

III. Die Darstellung eines komplexen Chlorids des fünfwertigen Rheniums

Das Verhalten während der Elektroreduktion der HCl-sauren KReO₄-Lösungen wies auf die Bildung von fünfwertigen Re-Verbindungen hin, unabhängig von den in unserer Arbeit benutzten Elektroden. Es wurden also von uns Versuche angestellt, diese Verbindung darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden besonders starke (etwa 1% KReO₄ enthaltende) Lösungen in konz. Salzsäure benutzt und unter Anwendung einer Pd- oder platinieren Pt-Kathode bei 0,002 bis 0,006 Amp./cm² kathodischer Stromdichte bis zum Potentialsprung an der Pt-Hilfselektrode elektrolysiert. Lösungen derselben Zusammensetzung, aber mit einem Gehalt an KJ, wurden an einer Pt-Kathode bis zum genau nach Durchgang zweier Stromäquivalente an derselben erfolgenden Potentialsprung reduziert. Das ausgeschiedene Jod wurde mit CS₂ extrahiert. Fünfwertige Re-Verbindungen enthaltende Lösungen erhielt man auch durch direkte Reduktion der KReO₄-Lösungen mittels Jodwasserstoff. Die kalten KReO₄-Lösungen

in konzentrierter Salzsäure wurden mit 2 Äquivalenten KJ versetzt und das nach längerer Zeitdauer abgeschiedene Jod mit CS_2 extrahiert. Alle auf obige Weise reduzierten Lösungen sind grün gefärbt und leicht oxydierbar. Sie wurden mit konzentrierter KCl-Lösung bis zum Verhältnis von $\text{Re} : \text{K} = 1 : 2$ versetzt und im auf 60° erwärmten Wasserbade unter vermindertem Druck im HCl-Strom bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten im HCl-Strom und nach mehrstündigem Absetzen des Niederschlages wurden die Kristalle auf dem BÜCHNER'schen Trichter abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über NaOH getrocknet. Gelblichgrünes, kristallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop doppelbrechende, kristallinische Aggregate. An der Luft färben sich die Kristalle infolge der Feuchtigkeitwirkung in kurzer Zeit schwarz. In wäßriger Lösung verläuft die Hydrolyse momentan unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages. Das dargestellte Chlorid löst sich in konzentrierter Salzsäure mit grüner Farbe. Nach Verdünnen mit Wasser wird eine solche Lösung anfangs blau und scheidet dann den erwähnten braunschwarzen Niederschlag aus. Die neue Verbindung zeigt im Gegensatz zum komplexen Chlorid des vierwertigen Rheniums eine ausgesprochene Neigung zur Oxydation. Seine sauren Lösungen werden mit Leichtigkeit durch KMnO_4 , H_2O_2 , HNO_3 zu KReO_4 oxydiert. — Silbernitrat fällt aus den in verdünnter Schwefelsäure dargestellten Lösungen kein Silbersalz des fünfwertigen Rheniums, sondern einen weißen Niederschlag von Silberperrhenat aus. Das Silberacetat aber fällt ein dunkelbraunes, an der Luft sich oxydierendes Silbersalz aus. Die nicht allzu schwach schwefelsauren Lösungen färben sich nach Erwärmung violett. — Besonders auffällig ist die Reaktion mit Rhodankalium. Nach Zugabe eines Tropfens der KCNS-Lösung tritt intensiv grüne Färbung ein. Das entstandene Rhodanid bewirkt auch die Färbung einer Ätherschicht. Alkalien scheiden aus der Chloridlösung einen braunschwarzen Niederschlag aus, welcher sich auch, wie bereits erwähnt, bei der Hydrolyse wäßriger Lösungen bildet. Dieses Hydroxyd ist im Überschuß der Alkalien unlöslich und oxydiert sich an der Luft ziemlich schnell. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit grüner Farbe unter Zurückbildung des fünfwertigen Re-Chlorids. — Mit Schwefelsäure mittelmäßiger Konzentration geht das Hydroxyd bei Erwärmung mit violetter Farbe in Lösung.

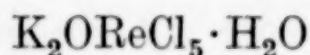
Die Analyse der Verbindung wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Rhenium wurde nach vorangehender Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd nach der Nitronmethode¹⁾ bestimmt.

2. Die Bestimmung von Kalium bot anfangs erhebliche Schwierigkeiten. Es gelang nicht, Re in Form seines Hydroxyds oder Silber-salzes abzutrennen, da diese Verbindungen starke Tendenz zur Oxydation zeigten und Anlaß zum Übergehen des Perrhenats ins Filtrat geben. Auch die Abscheidung als Sulfid versagte. Aus diesem Grunde waren wir auf die bei der Gesteinsanalyse öfters benutzten Methoden verwiesen. Aus den oxydierten Chloridlösungen wurde Kalium als Kaliumnatriumkobaltinitrit gefällt, nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und nun als Perchlorat bestimmt.

3. Chlor wurde gravimetrisch als AgCl bestimmt, nach vorangehender Abscheidung des Rheniums als Nitronperrhenat.

Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung:



	Berechnet:	Gefunden:
K	16,44%	16,15; 16,83%
Re	39,16%	39,43; 38,95%
Cl	37,26%	37,34; 37,31%

4. Die Oxydationsstufe wurde festgestellt, sowohl durch maßanalytisch verfolgte Oxydation mit Permanganat, wie auch durch Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure, welche bekanntlich bis zum vierwertigen Rhenium führt.

1. 0,3387 g verbrauchten 13,7 cm³ n/10-KMnO₄, anstatt der für zwei Äquivalente berechneten 14,5 cm³.

2. 0,4842 g verbrauchten 19,8 cm³ n/10-KMnO₄, anstatt der für zwei Äquivalente berechneten 20,03 cm³.

3. 0,4012 g im BUNSEN'schen Apparat mit KJ und HCl erwärmt, schieden eine Jodmenge aus, welche 8,73 cm³ n/10-Na₂S₂O₃ verbrauchte, während der nach Schema: $\text{Re}_v + \text{J}' = \text{Re}_{\text{IV}} + \text{J}$ berechnete Verbrauch 8,45 cm³ beträgt.

Der angegebenen Zusammensetzung könnten zwei Strukturformeln entsprechen: I. $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_2[\text{Re}(\text{OH})_2\text{Cl}_5]$.

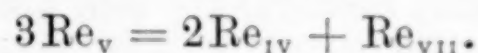
Die erstgenannte Form wird bei W, Mo und Nb angetroffen, doch nur in anhydrischen Verbindungen. Die Bildung eines Hydrats durch das zur Hydrolyse sehr stark neigende Oxychlorid des fünf-wertigen Rheniums erscheint uns wenig wahrscheinlich. Die zweite Strukturformel ist als die wahrscheinlichste anzusehen. Die seltene Koordinationszahl 7 wird gerade bei den Chloro- und Oxychloro-

¹⁾ W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311.

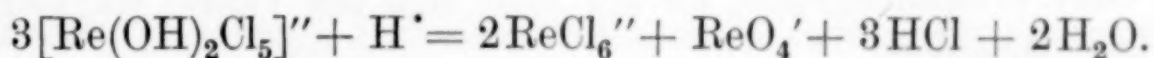
komplexen der fünfwertigen Metalle wie Sb, Nb und Ta öfters angetroffen.

Über das Gleichgewicht: $3\text{Re}_v \rightleftharpoons \text{Re}_{vii} + 2\text{Re}_{iv}$

Nicht zu schwache, salzsaure Lösungen des fünfwertigen Re-Chlorids scheiden nach längerem Kochen gelbgrüne Kristalle von K_2ReCl_6 neben KReO_4 aus. Die Mutterlauge bleibt vom fünfwertigen Re-Chlorid grün eventuell blaugrün gefärbt oder scheidet etwas $\text{R}_2\text{O}_5 \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Ohne Zweifel haben wir es hier mit einem „Zerfall“ des fünfwertigen Rheniums in eine höhere und niedrigere Oxydationsstufe zu tun:



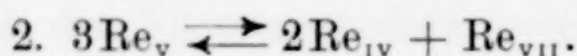
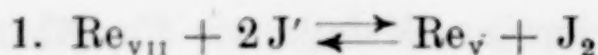
Diese Reaktion verläuft vielleicht unter Einfluß von H^+ -Ionen nach folgender Bruttogleichung:



Der Zerfall ist reversibel, was durch Messung des Ruhepotentials in einer äquivalenten Menge von K_2ReCl_6 und KReO_4 enthaltenden stark salzsauren Lösung festgestellt wurde. Das Potential stellte sich sehr langsam ein und erlangte nach mehreren Tagen an den Au- und Pt-Elektroden den Wert von $= +0,106$ V. Nach Einstellung des Potentials wies die Lösung andere chemische Eigenschaften als die Ausgangslösung auf. Sie gab mit Rhodankalium eine grüne Färbung und oxydierte sich durch Ferrisalz. Daraus folgt, daß vierwertiges Re langsam das siebenwertige bis zur fünften Wertigkeitsstufe reduziert, sich dabei selbst zu derselben Stufe oxydierend.

Infolge der Neigung des fünfwertigen Rheniums zum „Zerfall“ darf man bei der präparativen Darstellung des Chlorids beim Eindampfen der Lösung die Temperatur des Bades von 60°C nicht überschreiten.

Auf Grund der bisherigen Versuche ist also fünfwertiges Re als erste Reduktionsstufe des siebenwertigen Rheniums anzusehen. Weitere Reduktion, z. B. mittels HJ besonders bei Erwärmung, welche stets bis zur vierten Oxydationsstufe führt, folgt höchstwahrscheinlich aus dem Zerfall des fünfwertigen Rheniums. Der Reduktionsmechanismus mittels HJ bei erhöhter Temperatur stellt sich vermutlich folgendermaßen dar:



Die von uns beobachtete, langsam schon in der Kälte verlaufende Reduktion des fünfwertigen Rheniums mittels KJ kann auf denselben Tatsachen beruhen.

Zusammenfassung

Es wurde der Verlauf der Elektroreduktion von schwefel- und salzsauren Perrhenatlösungen untersucht.

1. Schwefelsaure Lösungen waren wenig für elektrochemische Messungen geeignet. Man beschränkte sich also in diesem Falle nur auf die Feststellung, daß je nach den Versuchsbedingungen als Reduktionsprodukte Niederschläge, der Zusammensetzung nach dem Metall oder niedrigeren Re-Oxyden nahe kommend, sowie violette, blaue oder bräunlichgrüne, an der Luft sich ins Violett oxydierende Lösungen entstehen.

2. In salzsauren Lösungen des Kaliumperrhenats wurden während der mit konstanter Stromdichte durchgeführten Elektrolyse, die Potentiale der Arbeitselektrode sowie der Hilfselektrode gemessen und die Beobachtungen in einer Zeitpotentialkurve zur Anschauung gebracht. Zu quantitativen Messungen eignen sich besonders an HCl ziemlich konzentrierte Lösungen. Die Elektroreduktion wurde an glatten, platinieren Pt- und Pd-Kathoden ausgeführt. In allen Fällen verläuft die Elektrolyse unter starker kathodischer Polarisation. Auf Grund dieser Beobachtung kann festgestellt werden, daß die Reduktion nach dem Schema $\text{Re}_{\text{VII}} + 2\ominus = \text{Re}_{\text{V}}$ verläuft. Eine gute Stromausbeute wurde an der platinieren Platin- sowie an der Palladiumkathode erhalten. An der glatten Platinkathode verläuft die Reduktion quantitativ nur in Anwesenheit von KJ, welches depolarisierend auf die Kathode wirkt. In ähnlicher Weise depolarisierend wirkt auch eine hohe HCl-Konzentration ein. Elektrolytisch bis zur fünften Wertigkeitsstufe reduzierte Lösungen sind grün, oxydieren sich leicht und färben sich nach Zugabe von Rhodankalium noch viel intensiver.

Dieselben Lösungen können auf chemischem Wege durch Reduktion des Perrhenats in der Kälte mittels zweier Äquivalente von KJ erhalten werden.

3. Die Existenz einer stabilen fünften Oxydationsstufe des Rheniums wurde durch die Darstellung aus den chemisch oder elektro-

chemisch reduzierten KReO_4 -Lösungen der gelblichgrün gefärbten Verbindung $\text{K}_2[\text{Re}(\text{OH})_2\text{Cl}_5]$ bestätigt. Dieses Chlorid neigt stark zur Hydrolyse und oxydiert sich viel leichter als das bekannte Salz K_2ReCl_6 . Mit Kaliumrhodanid färben sich seine Lösungen intensiv grün. In sauren Lösungen erwärmt, zerfällt es in K_2ReCl_6 und KReO_4 .

Es ist also anzunehmen, daß fünfwertiges Rhenium die erste, durch in Lösung und im festen Zustande stabile Verbindungen sich auszeichnende Reduktionsstufe des siebenwertigen Rheniums bildet. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß im ersten Reduktionsstadium unbeständige Komplexe des sechswertigen Re entstehen.

Solche Vermutungen werden durch den Verlauf der Elektroreduktion an der glatten Platinkathode nahegelegt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgeführt.

Lwów (Lemberg), Technische Hochschule. Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1933.

Über die „blaue Säure“

Bemerkung zu dem Schlußwort von Herrn W. Manchot

Von E. BERL, K. WINNACKER und H. H. SAENGER

Im Gegensatz zu dem Schlußwort von Herrn W. MANCHOT an den einen von uns glauben wir die Angelegenheit solange als nicht abgeschlossen betrachten zu sollen, als nicht eine vollkommene Klärung der in Betracht kommenden Verhältnisse vorliegt. Man kann zu den neuerlichen Ausführungen von MANCHOT erst dann Stellung nehmen, bis die eingehende Beschreibung der Versuche vorliegt und bis gegebenenfalls deren Überprüfung erfolgt ist. Bis dahin halten wir unsere mitgeteilten Versuchsergebnisse und die daraus gezogenen Folgerungen voll aufrecht.

Wir machen im übrigen auf unsere letzte Abhandlung in dieser Zeitschrift Band 212, S. 113ff. aufmerksam, worin auf S. 131 wir den Nachweis geführt haben, daß „die blaue Säure“ von Herrn MANCHOT nicht mit der von uns durchgemessenen und für die Angelegenheit einzig und allein in Betracht kommenden „violetten Säure“ identisch ist. Auch dürfen wir auf die Arbeit von L. CAMBI¹⁾ aufmerksam machen, der zu einer Ablehnung der MANCHOT'schen Auffassung kommt. Die von CAMBI zitierte Verbindung zwischen NO und HCl von RODEBUSCH und YNTEMA²⁾ steht der violetten Säure in ihrer grundsätzlichen Zusammensetzung nahe und wird von uns spektroskopisch vermessen.

¹⁾ L. CAMBI, Atti R. Accad. Lincei 6, 17 (1933), 204—206, ref. Chem.-Ztg. 1933, II, 521.

²⁾ RODEBUSCH u. YNTEMA, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 332, ref. Chem.-Ztg. 1923, III, 1303.

Darmstadt, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1933.

Komplexe Chloro- und Bromoverbindungen des dreiwertigen Arsens

VON WALTER PETZOLD

Unsere Kenntnis komplexer Chloro- und Bromoverbindungen des dreiwertigen Arsens war bisher beschränkt auf die Rubidium- und Cäsiumsalze vom Typus $\text{Me}_3\text{As}_2\text{X}_9$, die von H. L. WHEELER¹⁾ beschrieben worden sind und auf das Chinoliniumsalz $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHAsCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das von W. M. DEHN²⁾ angegeben worden ist. Entsprechende Verbindungen des Antimons und des Wismuts sind in weitaus größerer Anzahl bekannt, und die Mannigfaltigkeit der Verbindungstypen bei diesen Salzen ist eine recht erhebliche.³⁾ Es war anzunehmen, daß bei Anwendung geeigneter Kationen auch beim Arsen verschiedene neue Verbindungstypen beobachtet werden würden.

Die vorliegende Untersuchung hat diese Annahme bestätigt. Da die Auswahl geeigneter anorganischer Kationen sehr beschränkt ist, wurden vorwiegend organisch substituierte Ammoniumbasen zur Darstellung der Komplexsalze herangezogen. Folgende Salze wurden dargestellt:

1. Chloride: $\text{R} : \text{As} : \text{Cl} = 2 : 1 : 5$ $\text{R} = \text{Äthylammonium}$
 $= 3 : 2 : 9$ $\text{R} = \text{Methylammonium, Guanidinium}$

¹⁾ H. L. WHEELER, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 451.

²⁾ W. M. DEHN, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 275.

³⁾ Derartige Antimonverbindungen haben beschrieben: ENGEL, Compt. rend. 106 (1888), 1797; J. REMSEN u. CH. E. SAUNDERS, Am. Chem. Journ. 14 (1892), 152; H. L. WHEELER, Z. anorg. Chem. 5 (1894), 451; H. L. WELLS u. F. J. METZGER, Am. Journ. of Sci. [4] 11 (1901), 451; R. M. CAVEN, Proc. chem. Soc. 21 (1905), 187; F. EPHRAIM u. S. WEINBERG, Ber. 42 (1909), 4447; J. KENDALL, E. D. CRITTENDEN u. H. K. MILLER, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 963 und A. CH. VOURNAZOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 369.

Die Arbeiten über die Wismutverbindungen sind zusammengestellt bei A. GUTBIER u. M. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 137 und bei H. REMY u. L. PELLENS, Ber. 61 (1928), 862.

$R : As : Cl = 1 : 1 : 4$ $R =$ Dimethylammonium,
Diäthylammonium, Pyridinium

$= 2 : 3 : 11$ $R =$ Trimethylammonium,
Chinolinium (mit 1 Molekül Wasser)

2. Bromide: $R : As : Br = 3 : 2 : 9$ $R =$ Ammonium, Äthylammonium

$= 1 : 1 : 4$ $R =$ Diäthylammonium, Trimethylammonium, Pyridinium

$= 1 : 2 : 7$ $R =$ Tetramethylammonium

$= 1 : 3 : 10 (?)$ $R =$ Tetramethylammonium

1. Die Chloride werden leicht rein und in gut kristallisierter Form aus den stark salzsauren Lösungen der Komponenten erhalten. Die Kristalle treten in kleinen wohlausgebildeten Individuen von anscheinend ziemlich kompliziertem Bau auf. Sie sind vollkommen farblos. Wenn leicht gefärbte Substanzen anfallen, was besonders bei der Chinoliniumverbindung zu beobachten ist, so rührt dies daher, daß geringe Verunreinigungen der Basen eingeschlossen worden sind. Die meisten Salze sind in konzentrierter Salzsäure schwer löslich, nur das Äthylammoniumsalz muß infolge seiner leichten Löslichkeit aus sehr konzentrierten Lösungen bei Kühlung mit Eis dargestellt werden. In Wasser werden sie sofort zersetzt, ebenso in absolutem Alkohol. Einige haben kongruente Schmelzpunkte, die meisten zersetzen sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Von derselben Base wurde bei wechselndem Verhältnis der Komponenten immer nur eine Verbindung erhalten.

2. Die Bromide werden in derselben Weise wie die Chloride aus den stark bromwasserstoffsäuren Lösungen der Komponenten erhalten. Sie fallen sofort gut kristallisiert und analysenrein an. Die Farbe der Bromide ist durchweg ganz schwach gelb bis auf das Ammoniumsalz, das ebenso wie die von H. L. WHEELER (l. c.) beschriebenen Rubidium- und Cäsiumsalze zitronengelb gefärbt ist. In allen anderen Eigenschaften gleichen sie vollständig den Chloriden.

Konstitutionsmäßig sind diese Verbindungen bis jetzt nicht aufgeklärt. Auch aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung läßt sich darüber nichts Entscheidendes sagen. Man hat früher ver-

sucht, von den Zusammensetzungen der festen Phasen aus Schlüsse zu ziehen auf die in den Lösungen vorhandenen Ionen. So wurden von A. GUTBIER und M. MÜLLER¹⁾ bei den Chlorobismutiaten in Anlehnung an R. F. WEINLAND²⁾ in den einfachen Fällen komplexe Ionen $(\text{BiCl}_4)^-$ und $(\text{BiCl}_6)^{--}$ unter Zugrundelegung der Koordinationszahlen 4 und 6 angenommen, und in den Fällen, in denen scheinbar die Koordinationszahl 5 vorlag oder eine Zwischenstufe, wurden mehrkernige Komplexionen angenommen, in denen den Zentralatomen wiederum die Koordinationszahl 6 zukam [z. B. $(\text{Cl}_4\text{BiCl}_2\text{BiCl}_4)^{4-}$ und $(\text{Cl}_3\text{BiCl}_3\text{BiCl}_3)^{3-}$].

In neuerer Zeit suchen H. REMY und Mitarbeiter³⁾ das Auftreten von Koordinationszahlen, die räumlich schwer verständlich sind, energetisch zu deuten. Auch dabei wird die Existenz von Ionen, wie sie sich aus den Zusammensetzungen der festen Phasen ergeben, in den wäßrigen Lösungen vorausgesetzt.

Nun muß aber bei schwachen Komplexverbindungen, um die es sich in den zitierten Arbeiten und auch in der vorliegenden Untersuchung handelt, scharf unterschieden werden zwischen dem Bau der kristallisierten Phasen und dem Bau der Ionen, die in den Lösungen vorhanden sind, mit denen jene sich im Sättigungsgleichgewicht befinden. Arsentrichlorid und Arsentribromid reagieren wie alle reinen Halogenide dreiwertiger Metalle mit Wasser sofort unter Bildung von Aquoverbindungen, die mehr oder weniger dissoziiert sind.⁴⁾ In sauren Lösungen werden sich die Oxo- bzw. Hydroxoverbindungen je nach der Acidität in gemischte Acido- bis reine Acidoionen umsetzen; daß jedoch so komplizierte Gebilde entstehen, wie die aus der Analyse der festen Salze formal sich ergebenden Anionen, ist sehr unwahrscheinlich, und die Beobachtungen sprechen dagegen.⁵⁾

Man kann sich die Vorgänge zwischen den kristallisierten Phasen und ihren Mutterlaugen folgendermaßen vorstellen:

In den Lösungen befinden sich in Gleichgewichten nebeneinander

¹⁾ A. GUTBIER u. M. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 137.

²⁾ R. F. WEINLAND u. A. KISSLING, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1922), 209.

³⁾ H. REMY u. L. PELLENS, Ber. **61** (1928), 862; H. REMY u. G. LAVES, Ber. **66** (1933), 401, 571; H. REMY u. H. BUSCH, Ber. **66** (1933), 961.

⁴⁾ Vgl. E. REIFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 321.

⁵⁾ A. CH. VOURNAZOS [Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 369] hat eine Anzahl heteroplexer Antimon(3)verbindungen beschrieben, wie $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{Br}_9\text{J}_2$, $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{Br}_9(\text{NO}_3)_2$, $\text{SrSb}_3\text{Br}_9\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hier müßte man Ionen wie $(\text{Sb}_3\text{Br}_9\text{J}_2)^{--}$, $(\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{NO}_3)_2)^{--}$ usw. annehmen. Die aus Acetonlösungen erhaltenen Verbindungen spalten in Wasser sofort auf.

Anionen von unbekannter Zusammensetzung, und zwar reine Oxo- bzw. Hydroxoionen neben gemischten Oxo- oder Hydroxo-Acidoionen und reinen Acidoionen. Die Lage der Gleichgewichte hängt ab von den gewählten Bedingungen, wie Temperatur, Konzentrationen usw. Die Koordinationszahl ist bei allen diesen Ionen dieselbe, nämlich die charakteristische des Komplexbildners. Im Augenblick des Übergangs von flüssiger in kristallisierte Phase verändern sich diese Anionen in der Weise, daß mit den positiven Partnern stabilere Gitterkonfigurationen entstehen, als sie die in Lösung befindlichen Anionen abgeben würden. Daß die Gitterstruktur und die Zusammensetzung der kristallisierten Phasen vom Zustand der flüssigen Phasen abhängig sind, ist damit nicht in Frage gestellt. Die durch die Veränderungen der Ionen bedingten Verschiebungen der Ionengleichgewichte werden nur innerhalb bestimmter Grenzen Umformungen in einer Richtung zulassen. Werden derartige Grenzen während der Kristallisationsprozesse erreicht, so treten andere Veränderungen der Ionen ein, und es kristallisieren Körper mit anderen Zusammensetzungen und anderen Gitteranordnungen. Man gelangt im Gesamtergebnis dann zu einem Gemisch zweier verschiedener kristallisierter Phasen, man befindet sich dann (phasentheoretisch gesprochen) in einem Vierphasengebiet.

Werden umgekehrt die kristallisierten Phasen in Wasser gelöst, so vollzieht sich derselbe Vorgang in entgegengesetzter Richtung. Das Wasser reagiert mit den festen Phasen unter Bildung von Ionen, die als solche im Kristallgitter nicht vorhanden sind, sondern erst während des Lösungsprozesses entstehen. Was für Ionen dabei entstehen und wie ihre gegenseitige Gleichgewichtslage beschaffen ist, wird von der Menge des Lösungsmittels und anderen gewählten Bedingungen abhängen.

Einen Einfluß auf den Bau der kristallisierten Phasen üben ferner die in den Lösungen vorhandenen positiven Bestandteile aus. Je nach deren Beschaffenheit werden sich während der Kristallisation gleiche Anionen in verschiedener Weise verändern, und zwar wiederum so, daß möglichst stabile Gitterkonfigurationen gebildet werden können. So ergeben z. B. die in ihrer Größe ähnlichen Kationen Rb^+ , Cs^+ , $(\text{NH}_4)^+$ und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ häufig Verbindungen vom selben Typus, während andere, wie $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$ und $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})^+$ unter denselben Bedingungen Verbindungen anderer Typen ergeben.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß der Umfang der Existenzbereiche der kristallisierten Phasen in ihren Gleichgewichten mit den Lösungen, aus denen sie sich abscheiden, nur etwas aussagt

über die Stabilität der Gitterkonfigurationen unter diesen Bedingungen. Hieraus und aus der Zusammensetzung dieser festen Phasen kann die Frage nach der Zusammensetzung und der Konstitution der in den Lösungen vorhandenen Ionen nicht beantwortet werden.

Diese Betrachtungen haben natürlich nur Gültigkeit für die schwachen Komplexe wie die sogenannten Doppelsalze, die Mehrzahl der Salzhydrate und ähnliche Verbindungen.

Experimenteller Teil

I. Material

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Verbindungen waren:

- a) Konzentrierte Salzsäure, analysenrein;
- b) Konzentrierte Bromwasserstoffsäure (48% HBr, $d = 1,49$);
 - 1. „zur Analyse“ von DE HAËN,
 - 2. „chlorfrei“ von SCHERING-KAHLBAUM.
- c) Arsenrichlorid und Arsentribromid, reinste Substanzen des Handels von DE HAËN.
- d) Amine sowie deren Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffderivate, ebenfalls reinste Substanzen des Handels von DE HAËN, von FRAENKEL und LANDAU und von SCHUCHARDT.

II. Darstellung

A. Chloroverbindungen

Die Komponenten werden einzeln in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösungen vereinigt und gut vermischt. Dabei entstehen meist sofort sehr fein kristallinische Niederschläge; wenn wenig Lösungsmittel benutzt worden ist, kann die ganze Masse zu einem Brei erstarren. Die Niederschläge werden durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Wenn es sich um sehr schwer lösliche Substanzen handelt, kann etwas Wasser zugefügt werden. Geht auch dann nicht alles in Lösung, so wird die heiße klare Lösung vom Rückstand abdekantiert. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich kleine, auch mit dem unbewaffneten Auge gut zu erkennende Kristalle ab. Nach beendeter Kristallisation werden sie auf Glasfiltern gesammelt; die Mutterlauge wird durch scharfes Saugen möglichst weitgehend entfernt. Danach werden die Kristalle auf Ton gepreßt und etwa einen Tag im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Mutterlaugen werden, soweit es nötig ist, dazu benutzt, Rückstände der ersten Fällungen umzukristallisieren.

B. Bromoverbindungen

Die Bromoverbindungen werden in derselben Weise unter Verwendung von 48%iger Bromwasserstoffsäure hergestellt. Wenn die Bromide der Ammoniumbasen nicht zur Verfügung stehen, können an deren Stelle auch die Chloride benutzt werden. Das Trocknen der Bromoverbindungen muß in einigen Fällen über Phosphorpentoxyd vorgenommen werden, da konzentrierte Schwefelsäure Bromwasserstoff zu Brom oxydiert, und das freie Brom mit der Trimethylammonium-, der Pyridinium- und der Tetramethylammoniumverbindung unter Bildung anderer Substanzen reagiert. Diese werden in einer späteren Abhandlung beschrieben.

III. Analysenverfahren

Die flüchtigen Basen wurden mit starker Kalilauge in n/10-Salzsäure destilliert und der Säureüberschuß mit n/10-Kalilauge zurückgemessen (Methylrot als Indikator). Soweit es sich um nichtflüchtige Basen handelte, wurde deren Stickstoff durch Verbrennung nach DUMAS ermittelt. Bei den heterozyklischen Basen verlief die Verbrennung nie vollständig, auch dann nicht, wenn die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt war und die Verbrennung bei voller Hitze des Ofens sehr langsam ausgeführt wurde. So zeigten sich bei einer anderen Untersuchung, als es sich um die Verbrennung eines Kollidiniumsalzes handelte, Fehlbeträge bis zu 10% der vorliegenden Menge. Die Verbrennung wurde daher etwas abgeändert und folgendermaßen ausgeführt: Die Substanz wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen (bei stickstoffarmen Verbindungen bis zu 0,5 g) und mit so viel reinem Bleidioxyd vermischt und überschichtet, daß die zur Verbrennung nötige Menge Sauerstoff daraus frei werden konnte. Um Fehler durch unverbrauchten, in das Azotometer gelangenden Sauerstoff zu vermeiden, wurde eine 15 cm lange, sorgfältig reduzierte Kupferspirale benutzt. Die Verbrennungen verliefen ohne Störungen auch bei weniger starkem Erhitzen vollständig und ergaben immer gut übereinstimmende Werte. Bei Verbrennung der Verbindungen mit aliphatischen Aminen traten bei diesem Verfahren leicht Verpuffungen ein.

Das Arsen wurde durch Titration mit n/10-Jodlösung in bicarbonat-alkalischer oder durch Titration mit n/10-Bromatlösung in saurer Lösung titriert. Die Bestimmung des Chlors und des Broms wurde gravimetrisch durch Fällern mit Silbernitrat vorgenommen.

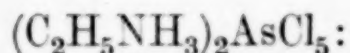
IV. Die einzelnen Verbindungen

Vorbemerkungen: 1. Soweit bei den Angaben der Ansätze nichts über die Säurekonzentrationen vermerkt ist, wurden die kon-

zentrierten Säuren [Abschnitt: Material, a) und b)] benutzt. 2. Bei den Angaben der Zusammensetzungen der Verbindungen werden mangels eines geeigneten Sammelbegriffes die substituierten Ammoniumradikale ebenfalls als Atome bezeichnet.

A. Chloroverbindungen

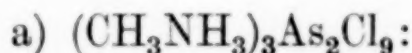
1. R : As : Cl = 2 : 1 : 5



60 mMol $C_2H_5NH_3Cl$ und 40 mMol $AsCl_3$ in 10 cm³ Salzsäure; 2 Stunden auf Eis; farblose, bis 1/2 cm lange Nadeln, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure.

$C_2H_5NH_3$	Ber.: 26,75%	Gef.: 25,95%	1,94 Atome
As	21,77%	21,8%	1,00 „
Cl	51,48%	51,4%	4,98 „
	100,00%	99,15%	

2. R : As : Cl = 3 : 2 : 9

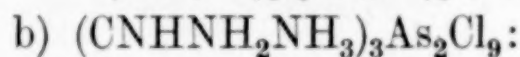


1. 150 mMol CH_3NH_3Cl und 50 mMol $AsCl_3$ in 30 cm³ Salzsäure; farblose, feinkörnige Kristalle.

2. Je 100 mMol CH_3NH_3Cl und $AsCl_3$ in 35 cm³ Salzsäure; wie 1.; 14 g Ausbeute.

3. 25 mMol CH_3NH_3Cl und 100 mMol $AsCl_3$ in 5 cm³ Salzsäure; wie 1.

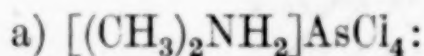
	Ber.:	Gef.: 1.	2.	3.	1.	2.	3.
CH_3NH_3	17,02%	16,97%	16,94%	—%	3,04	2,98	— Atome
As	26,52%	26,03%	26,57%	26,70%	2,00	2,00	2,00 „
Cl	56,46%	55,97%	56,48%	56,44%	9,10	8,99	8,94 „
	100,00%	98,97%	99,99%				



30 mMol Guaninidiniumcarbonat und 50 mMol $AsCl_3$ in 20 cm³ Salzsäure; sechseckige, farblose Tafeln und Prismen; 6 g Ausbeute.

$CNHNH_2NH_3$	Ber.: 27,76%	Gef.: 27,19%	2,94 Atome
As	23,09%	23,15%	2,00 „
Cl	49,15%	49,11%	8,97 „
	100,00%	99,45%	

3. R : As : Cl = 1 : 1 : 4



Je 50 mMol $(CH_3)_2NH_2Cl$ und $AsCl_3$ in 10 cm³ Salzsäure; farblose feine Nadeln.

$(CH_3)_2NH_2$	Ber.: 17,53%	Gef.: 18,10%	1,04 Atome
As	28,52%	28,29%	1,00 „
Cl	53,95%	53,71%	4,01 „
	100,00%	100,10%	

b) $[(C_2H_5)_2NH]AsCl_4$:

Je 100 mMol $(C_2H_5)_2NH$ und $AsCl_3$ in 20 cm³ Salzsäure; farblose, lange dünne Nadeln; Schmelzpunkt etwa 112°.

$(C_2H_5)_2NH_2$	Ber.: 25,48%	Gef.: 25,05%	0,98 Atome
As	25,76%	25,88%	1,00 „
Cl	48,76%	48,65%	3,98 „
	100,00%	99,58%	

c) $(C_5H_5NH)AsCl_4$:

1. Je 50 mMol C_5H_5N und $AsCl_3$ in 25 cm³ Salzsäure;

2. 100 mMol C_5H_5N und 25 mMol $AsCl_3$ in 37 cm³ Salzsäure;

3,8 g Ausbeute; farblose Kristalle.

C_5H_5NH	Ber.: 26,97%	Gef.: 1. 25,87%	2. —%	1. 0,95	2. — Atome
As	25,25%	25,44%	24,92%	1,00	1,00 „
Cl	47,78%	47,89%	47,36%	3,98	3,93 „
	100,00%	99,20%			

4. R : As : Cl = 2 : 3 : 11.

a) $[(CH_3)_3NH]_2As_3Cl_{11}$:

1. Je 50 mMol $(CH_3)_3NHCl$ und $AsCl_3$ in 10 cm³ Salzsäure; farblose Kristalle; 9 g Ausbeute.

2. 100 mMol $(CH_3)_3NHCl$ und 50 mMol $AsCl_3$ in 20 cm³ Salzsäure; farblose, lange biegsame Nadeln.

$(CH_3)_3NH$	Ber.: 16,35%	Gef.: 1. 15,86%	2. 16,87%	1. 1,94	2. 2,09 Atome
As	30,59%	30,52%	30,19	3,00	3,00 „
Cl	53,06%	53,16%	52,90	11,05	11,10 „
	100,00%	99,54%	99,96		

b) $(C_9H_7NH)_2As_3Cl_{11} \cdot H_2O$:

1. Je 50 mMol gewöhnliches Chinolin und $AsCl_3$ in 17 cm³ Salzsäure; schwach bräunlich gefärbte, sehr kleine Kristalle; 14 g Ausbeute.

2. 20 mMol Chinolin (DAPV 6) und 30 mMol $AsCl_3$ in 50 cm³ Salzsäure; farblose Tafeln und Stäbchen.

C_9H_7NH	Ber.: 29,13%	Gef.: 1. 28,21%	1. (umkrist.)	2. 29,39%	1. 2,00	2. 2,02 Atome
As	25,18%	24,44%	24,94%	25,14%	3,00	3,00 „
Cl	43,67%	42,73%	43,78%	43,49%	11,09	10,97 „
H_2O	2,02%			Diff.) 1,98%		0,98 (Diff.)
	100,00%			100,00%		

B. Bromoverbindungen

1. R : As : Br = 3 : 2 : 9.

a) $(NH_4)_3As_2Br_9$:

90 mMol NH_4Br und 30 mMol $AsBr_3$ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure; zitronengelbe Tafeln.

NH ₄	Ber.: 5,86 ⁰ / ₀	Gef.: 5,88 ⁰ / ₀	3,04 Atome
As	16,24 ⁰ / ₀	16,08 ⁰ / ₀	2,00 „
Br	77,90 ⁰ / ₀	77,29 ⁰ / ₀	9,02 „
	100,00 ⁰ / ₀	99,25 ⁰ / ₀	

b) (C₂H₅NH₃)₃As₂Br₉:

1. Je 20 mMol C₂H₅NH₃Br und AsBr₃ in 35 cm³ Bromwasserstoffsäure; schwach gelblich gefärbte, stellenweise gebündelte Stäbchen; über P₂O₅ getrocknet; 5,2 g Ausbeute.

2. Zum Filtrat von 1. 20 mMol C₂H₅NH₃Br (Komponentenverhältnis 3:1); bei Eiskühlung und raschem Rühren kristallisiert; 2,8 g Ausbeute.

C ₂ H ₅ NH ₃	Ber.: 13,72 ⁰ / ₀	Gef.: 1. 13,85 ⁰ / ₀	2. 13,79 ⁰ / ₀	1. 3,04	2. 3,06 Atome
As	14,88 ⁰ / ₀	14,82 ⁰ / ₀	14,67 ⁰ / ₀	2,00	2,00 „
Br	71,40 ⁰ / ₀	71,67 ⁰ / ₀	71,62 ⁰ / ₀	9,07	9,16 „
	100,00 ⁰ / ₀	100,34 ⁰ / ₀	100,08 ⁰ / ₀		

2. R : As : Br = 1 : 1 : 4.

a) [(C₂H₅)₂NH₂]AsBr₄:

1. Je 20 mMol (C₂H₅)₂NH und AsBr₃ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure; schwach gelblich gefärbte, lange, biegsame Nadeln (wie das Chlorid); 3 g Ausbeute; über P₂O₅ getrocknet.

2. Zur Mutterlauge von 1. weiteres (C₂H₅)₂NH.

3. Zur Mutterlauge von 2. weiteres (C₂H₅)₂NH.

(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂	Ber.: 15,81 ⁰ / ₀	Gef.: 1. 15,05 ⁰ / ₀	2. 15,99 ⁰ / ₀	3. 16,23 ⁰ / ₀	1. 0,93	2. 1,03	3. 1,06 Atome
As	15,99 ⁰ / ₀	16,35 ⁰ / ₀	15,70 ⁰ / ₀	15,51 ⁰ / ₀	1,00	1,00	1,00 „
Br	68,20 ⁰ / ₀	68,88 ⁰ / ₀	68,07 ⁰ / ₀	67,76 ⁰ / ₀	4,07	4,07	3,91 „
	100,00 ⁰ / ₀	100,28 ⁰ / ₀	99,72 ⁰ / ₀	99,50 ⁰ / ₀			

b) [(CH₃)₃NH]AsBr₄:

1. Je 10 mMol (CH₃)₃NHCl und AsBr₃ in 35 cm³ Bromwasserstoffsäure; schwachgelblich; strahlige Aggregate und kleine scharf ausgebildete Kristalle von kompliziertem Bau; 2,8 g Ausbeute; über P₂O₅ getrocknet.

2. Zur Mutterlauge von 1. 10 mMol (CH₃)₃NHCl (Komponentenverhältnis 3,5:1); bei Eiskühlung 0,6 g Ausbeute.

(CH ₃) ₃ NH	Ber.: 13,21 ⁰ / ₀	Gef.: 1. 12,53 ⁰ / ₀	2. 12,68 ⁰ / ₀	1. 0,96	2. 0,97 Atome
As	16,49 ⁰ / ₀	16,32 ⁰ / ₀	16,27 ⁰ / ₀	1,00	1,00 „
Br	70,30 ⁰ / ₀	70,43 ⁰ / ₀	70,00 ⁰ / ₀	4,05	4,04 „
	100,00 ⁰ / ₀	99,28 ⁰ / ₀	98,95 ⁰ / ₀		

c) (C₅H₅NH)AsBr₄:

Je 20 mMol C₅H₅N und AsBr₃ in 50 cm³ Bromwasserstoffsäure; über P₂O₅ getrocknet; schwach gelbstichige, im Mikroskop farblose Kristalle von vierseitigem Umriß; 7,5 g Ausbeute.

C_5H_5NH	Ber.: 16,87 ⁰ / ₀	Gef.: 16,85 ⁰ / ₀	0,99 Atome
As	15,79 ⁰ / ₀	15,92 ⁰ / ₀	1,00 „
Br	67,34 ⁰ / ₀	67,50 ⁰ / ₀	3,98 „
	100,00 ⁰ / ₀	100,27 ⁰ / ₀	

3. R : As : Br = 1 : 2 : 7 (1 : 3 : 10?).

$[(CH_3)_4N]As_2Br_7$:

Eine Verbindung, deren Zusammensetzung genau dieser Formel entsprach, wurde nur einmal erhalten. Bei allen Versuchen, die Substanz ein zweites Mal darzustellen, wurden äußerlich sehr ähnliche Produkte erhalten, bei denen die Analysen höhere Arsen- und Bromgehalte ergaben. Vielleicht liegen Gemenge mit einer Verbindung $[(CH_3)_4N]As_3Br_{10}$ vor.

1. Je 20 mMol $(CH_3)_4NBr$ und $AsBr_3$ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure; sehr dünne Blättchen; ursprünglich farblos, allmählich bräunlich bis rötlich werdend; über P_2O_5 getrocknet.

2. bis 5. verschiedene Komponentenverhältnisse; durchweg 40 bis 50 cm³ Bromwasserstoffsäure.

1. $(CH_3)_4N$	Ber.: 9,46 ⁰ / ₀	Gef.: 9,18 ⁰ / ₀ (Diff.)	0,96 Atome
As	19,14 ⁰ / ₀	19,19 ⁰ / ₀	2,00 „
Br	71,40 ⁰ / ₀	71,63 ⁰ / ₀	7,00 „
	100,00 ⁰ / ₀	100,00 ⁰ / ₀	

2. Gef.: 7,36⁰/₀ $(CH_3)_4N$; 18,96⁰/₀ As; 72,01⁰/₀ Br; Summe = 98,32⁰/₀
 $(CH_3)_4N$: As : Br = 0,99 : 2,00 : 7,12

3. Gef.: 19,74⁰/₀ As } As : Br = 2,00 : 6,98
72,35⁰/₀ Br } Diff. $[(CH_3)_4N]$: As : Br = 1,22 : 3,00 : 10,31

4. Gef.: 19,35⁰/₀ As }
72,01⁰/₀ Br } Diff. $[(CH_3)_4N]$: As : Br = 0,90 : 2,00 : 6,98

5. Gef.: 19,30⁰/₀ As } As : Br = 2,00 : 7,06
72,51⁰/₀ Br }

Jena, Chemisches Institut der Universität. 15. August 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1933.

Komplexe Bromverbindungen des formal vierwertigen Arsens

VON WALTER PETZOLD

Versetzt man stark bromwasserstoffsäure Lösungen von Tetramethylammoniumbromid und Arsentribromid mit freiem Brom, so fällt ein feinkristallinisches dunkelrotes Pulver aus. Ähnliche Fällungen erhält man, wenn man an Stelle von Tetramethylammoniumbromid Trimethylammonium- oder Pyridiniumbromid nimmt.

Bei geeigneter Arbeitsweise sind die drei Substanzen leicht rein und ausgezeichnet kristallisiert zu erhalten. Die Analysen haben ergeben, daß alle drei die Zusammensetzung $R_3As_2Br_{11}$ besitzen.

Die reinen Substanzen haben folgende Eigenschaften:

Die Pyridinium- und die Trimethylammoniumverbindung sind leuchtend ziegelrot gefärbt, die Tetramethylammoniumverbindung besitzt tief karminrote Farbe. Die Kristalle können bei langsamer Kristallisation so groß werden, daß die Hauptformen mit dem unbewaffneten Auge zu erkennen sind. Sie sind in kalter konzentrierter Bromwasserstoffsäure nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen lösen sie sich besser, die Lösungen sind rotbraun gefärbt. Beim Verdünnen der Lösungen verblaßt die Farbe über gelblichbraun allmählich bis zur Farblosigkeit. Werden die Substanzen in Wasser eingetragen, so verschwindet die Farbe momentan, und es bilden sich klare farblose Lösungen, die dreiwertiges und fünfwertiges Arsen im Verhältnis 1 : 1 enthalten.

Die Trimethylammonium- und die Pyridiniumverbindung sind nicht ganz beständig, bei längerem Liegen an der Luft geben sie etwas Brom ab. Die Tetramethylammoniumverbindung hingegen ist außerordentlich beständig. Nach tagelangem Liegen an der Luft, sowie nach einem Erhitzen auf 210° zeigen die Kristalle nicht die mindeste Veränderung. Bei höherem Erhitzen tritt bei allen drei Verbindungen Zersetzung ein.

Die Darstellung weiterer Verbindungen dieser Art in verwendbarer Menge ist nicht gelungen. Bei Anwendung von Rubidium-, Ammonium-, Methylammonium-, Äthylammonium-, Dimethylammo-

nium- und Diäthylammoniumbromid fallen Bromosalze des dreiwertigen Arsens an. Eine Guanidiniumverbindung, die sich in kurzer Zeit unter Bromabgabe zersetzt, kann erhalten werden. Mit einer Reihe anderer Bromide, wie Tetraäthylammonium-, Trimethyl- α -naphthylammonium-, Chinolinium- und Collidiniumbromid, bilden sich dunkle rotbraune Öle, die nicht kristallisieren.

Der hypothetische Grundkörper dieser Substanzen, As_2Br_8 , kann als Arsentetrabromid aufgefaßt werden, man kann ihn jedoch auch als Arsen(3)–Arsen(5)bromid deuten. Weder das reine Tetrabromid, noch das reine Pentabromid sind bekannt.¹⁾ Analoge Verbindungen sind vom Antimon bekannt, und zwar neben einer Anzahl von Chloriden die Bromide $\text{H}_2\text{SbBr}_6 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (?), $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ ²⁾ und Rb_2SbBr_6 .³⁾ Auch vom Antimon kennt man weder reines Tetrabromid, noch reines Pentabromid.¹⁾

Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Substanzen wie bei einer großen Anzahl von Antimonverbindungen um Übergangsstufen von Bromosalzen zu Perbromiden. Über die Antimonverbindungen soll in einer weiteren Mitteilung ausführlicher berichtet werden.

Experimentelles

Hinsichtlich der Ausgangsmaterialien sei auf die Angaben in der Abhandlung über Chloro- und Bromoverbindungen des dreiwertigen Arsens verwiesen.⁴⁾ Brom kam in der reinsten Form des Handels zur Anwendung.

Die Darstellung der Substanzen wird folgendermaßen vorgenommen:

15 mMol substituiertes Ammoniumbromid oder freies Amin und 10 mMol Arsentribromid werden in 50 cm³ 48%iger Bromwasserstoffsäure eingetragen. Eine auftretende Fällung wird nicht beachtet. Dann werden 0,3 cm³ Brom zugesetzt. Dabei fällt momentan ein rotes Kristallpulver aus. Durch vorsichtiges Erhitzen wird der Niederschlag zum Teil wieder in Lösung gebracht. Die klare Flüssigkeit wird abdekantiert und langsamer Kristallisation überlassen. Wenn die Flüssigkeit Zimmertemperatur erreicht hat, werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Die Mutterlauge wird durch scharfes Saugen möglichst weitgehend entfernt, die Kristalle werden auf Ton

¹⁾ W. BILTZ u. K. JEEP, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 32.

²⁾ F. EPHRAIM u. S. WEINBERG, Ber. **42** (1909), 4447.

³⁾ R. F. WEINLAND u. C. FEIGÉ, Ber. **36** (1903), 244.

⁴⁾ W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 355.

gepreßt und schließlich im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure etwa einen Tag getrocknet. In der Mutterlauge werden die Rückstände der ersten Fällung gelöst, und die Behandlung wird in derselben Weise so oft durchgeführt, bis die ganze Substanz in gut kristallisierter Form vorliegt. — Ein Überschuß von substituiertem Ammoniumbromid muß bei der Darstellung vermieden werden, weil die in konzentrierter Bromwasserstoffsäure relativ schwerlöslichen reinen Perbromide der Ammoniumbasen leicht mit ausfallen können. Ein größerer Bromüberschuß schadet nichts.

Zur Analyse wurden Einzeleinwaagen in Wasser gelöst. Die Lösungen waren vollkommen klar und farblos. Das Brom wurde gravimetrisch durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt. Dreiwertiges Arsen wurde in bicarbonat-alkalischer Lösung mit n/10-Jodlösung titriert. Fünfwertiges Arsen wurde nach der Vorschrift von J. M. KOLTHOFF¹⁾ in saurer Lösung mit Kaliumjodid umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. In derselben Lösung wurde dann nach Zugabe von Natriumbicarbonat das gesamte Arsen mit n/10-Jodlösung bestimmt. Zur Bestimmung der Basen wurde deren Stickstoff durch Verbrennung nach DUMAS ermittelt. Das Verfahren wurde bei der Verbrennung der Pyridiniumverbindung in der bereits beschriebenen Weise modifiziert.²⁾

a) $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{As}_2\text{Br}_{11}$:

1. Je 20 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ und AsBr_3 in 50 cm³ Bromwasserstoffsäure bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags erhitzt und mit 20 mMol Br_2 versetzt; bei 0° kristallisieren lassen; aus 35 cm³ Bromwasserstoffsäure, der etwas Brom zugesetzt war, umkristallisiert; rote Nadeln; 6,1 g Ausbeute.

2. Zur Mutterlauge von erstens 15 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ und etwas Brom (Komponentenverhältnis 2 : 1); zum Teil umkristallisiert; 3,8 g Ausbeute.

	Berechnet in %	Gefunden in %			Gefunden in Atomen		
		1.	2.	2. umkrist.	1.	2.	2. umkrist.
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	14,90	14,33	14,38	14,49	2,86	2,92	2,88
$\text{As}_{\text{As}^{\text{III}}}$	12,40	12,48	12,39	12,56	2,00	2,00	2,00
$\text{As}_{\text{As}^{\text{V}}}$		6,37 6,11	6,19 6,20	6,62 5,94			
Br	72,70	72,54	72,72	72,74	10,90	11,11	10,86
	100,00	99,35	99,49	99,79			

¹⁾ J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 440.

²⁾ W. PETZOLD, l. c.

b) $(C_5H_5NH)_3As_2Br_{11}$:

1. $C_5H_5NHAsCl_4$ in etwa 40%iger Bromwasserstoffsäure gelöst, mit Brom versetzt und die beim Erhitzen entstehende ölige Flüssigkeit mehrmals mit der Mutterlauge ausgezogen.

2. Eine uneinheitliche Pyridiniumarsen(4)bromoverbindung aus Bromwasserstoffsäure umkristallisiert.

In beiden Fällen entstehen rote, stellenweise federförmige Kristalle.

	Berechnet in %	Gefunden in %		Gefunden in Atomen	
		1.	2.	1.	2.
C_5H_5NH	18,92	18,75	18,65	2,98	2,96
As^{III}	11,81	11,81	6,00	2,00	2,00
As^V			5,81		
Br	69,27	69,00	69,18	10,96	10,98
	100,00	99,56	99,64		

c) $[(CH_3)_4N]_3As_2Br_{11}$:

Die Substanz erhält man am besten, wenn man 30 mMol $(CH_3)_4NBr_2$ und 20 mMol $AsBr_3$ in 50 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 10 mMol Br_2 versetzt. Sie fällt in der Kälte feinkristallinisch aus; beim Abkühlen heißer Lösungen bilden sich sechsseitige Tafeln, kurze sechsseitige Bipyramiden und sehr lange sechsseitige Prismen, die an den Enden mit einer oder mit zwei verschiedenen Pyramiden abschließen. Tief karminrot.

	Berechnet in %	Gefunden in %		Gefunden in Atomen	
		1.	2.	1.	2.
$(CH_3)_4N$	17,77	17,14	17,28	2,90	2,93
As^{III}	11,98	11,97	11,96	2,00	2,00
As^V			5,98 5,94		
Br	70,25	70,16	70,20	11,00	11,01
	100,00	99,27	99,44		

Herrn Prof. Dr. A. SIEVERTS bin ich für sein Interesse am Fortschritt der Arbeiten und für seine wertvollen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Jena, Chemisches Institut der Universität, 15. August 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1933.

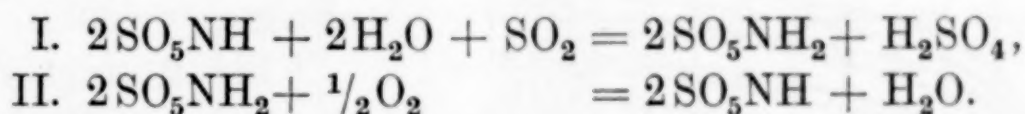
Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. V.

Über den Mechanismus der Sauerstoffübertragung durch Nitrosylschwefelsäure auf Schwefeldioxyd

Von E. BERL, H. HILLEBRANDT und K. WINNACKER

Mit 8 Figuren im Text

Die Oxydation des Schwefeldioxyds durch den im Röstgas enthaltenen Sauerstoff ist nach der von LUNGE und BERL entwickelten Theorie eine Reaktion, die unter dem katalytischen Einfluß der als Zwischenprodukte entstehenden Nitrosylschwefelsäure und violetten Säure verläuft.



In vorliegender Arbeit werden die von LUNGE und BERL¹⁾ beschriebenen Untersuchungen über die Sauerstoffübertragung an Schwefeldioxyd durch Nitrosylschwefelsäure fortgesetzt.

Versuchsanordnung

Das Reaktionsgefäß (vgl. Fig. 1) besteht aus einem Kolben von 350 cm³ Inhalt mit aufgeschliffenem Aufsatz, durch den ein Einführungsrohr für die Flüssigkeit und ein Gasableitungsrohr geführt ist. Das Reaktionsgefäß steht mit einem Eudiometerrohr in Verbindung, das als Vorratsgefäß für SO₂ bzw. Röstgas dient und zugleich die Ablesung des jeweilig reagierenden Gasvolumens gestattet. Als Sperrflüssigkeit dient Paraffinöl, das mit SO₂ gesättigt ist. Über einen Dreiweghahn steht die Versuchsanordnung mit der Saugpumpe in Verbindung.

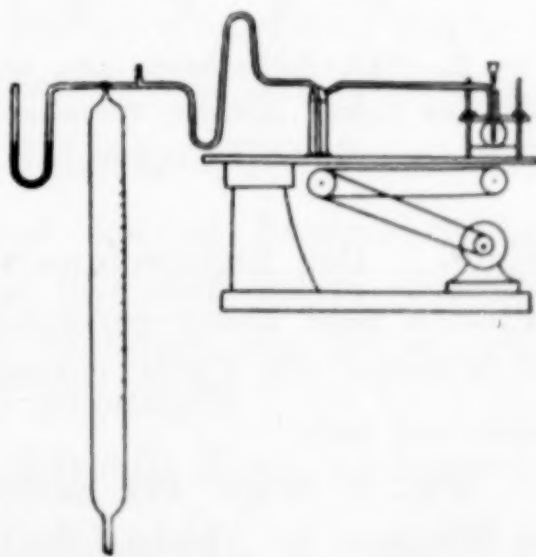


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Röstgaskatalyse

¹⁾ LUNGE-BERL, vgl. u. a. Z. angew. Chemie 19 (1906), 881.

Das Reaktionsgefäß wird während der Versuchsdauer mittels einer elektrisch angetriebenen Schüttelmaschine (vgl. BERL und SCHMIDT¹⁾) in gleichmäßige Bewegung versetzt, so daß sich der flüssige Inhalt in feinen Tröpfchen mit der Gasphase mischt. Die schwingenden Teile der Apparatur sind mit dem Eudiometerrohr durch eine KUNDT'sche Glasfeder und eine Glasspirale verbunden.

Löslichkeit von SO_2 in Schwefelsäure und nitroshaltiger Schwefelsäure

Der Rundkolben wurde mit 20 cm^3 der zu untersuchenden Säure gefüllt. Sodann wurde evakuiert und das Reaktionsgas aus dem Eudiometerrohr angesaugt. Als besonders wesentlich für die Messung der Geschwindigkeit der Gasaufnahme hat sich herausgestellt, mittels eines Manometers einen dauernden genauen Druckausgleich zu beobachten. Geringe Schwankungen des Druckes infolge unrichtiger

Stellung des Niveaugefäßes hatten Abweichungen von 30% und mehr zur Folge.

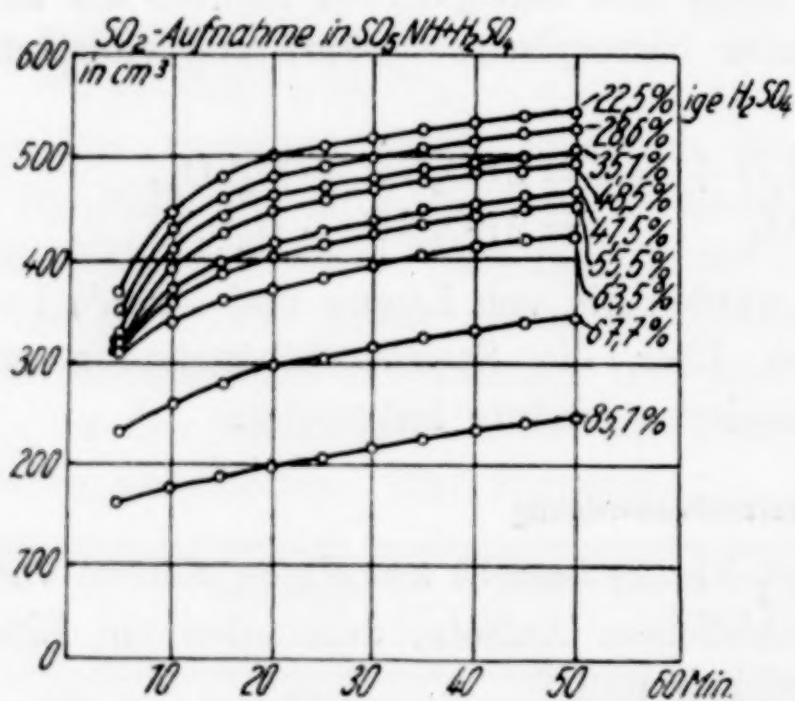


Fig. 2. SO_2 -Aufnahme aus sauerstofffreiem SO_2 -Gas durch Nitrose verschiedenen Wassergehaltes

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Aufnahme von SO_2 aus sauerstofffreiem Gas an Schwefelsäure verschiedenen Wassergehaltes, die je Liter $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH enthält. Nitrosylschwefelsäure wurde durch Einleiten von SO_2 in rauchende HNO_3 hergestellt und durch Auswaschen mit Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff ge-

reinigt. Das Eigenvolumen der Apparatur betrug 560 cm^3 . Die anfangs sehr rasch verlaufende Gasaufnahme hat schon nach etwa 50 Minuten ihr Ende erreicht und geht dann nur noch sehr langsam vor sich.

Fig. 3 zeigt die aufgenommene Schwefeldioxydmenge nach 50 Minuten in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schwefelsäure, die wiederum je Liter $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH enthält. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Wassergehalt der als Lösungsmittel dienenden

¹⁾ BERL u. SCHMIDT, Chem. Fabrik 3 (1930), 302.

Schwefelsäure stark zu. Nach 50 Minuten hatte 81,5%ige Schwefelsäure (mit $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH je Liter) 236 cm^3 SO_2 aufgenommen gegenüber 555 cm^3 bei 22,5%iger H_2SO_4 mit gleichem SO_5NH -Gehalt.

In Fig. 3 ist auch die mengenmäßige Aufnahme von SO_2 durch wäßrige Schwefelsäuren nach einer Versuchsdauer von 50 Minuten aufgetragen. Es ist aus dieser Darstellung zu entnehmen, daß ein Nitroseggehalt von $\frac{1}{10}$ Mol die Aufnahmefähigkeit der Schwefelsäure gegenüber SO_2 erheblich herabsetzt. 81,5%ige Schwefelsäure, die

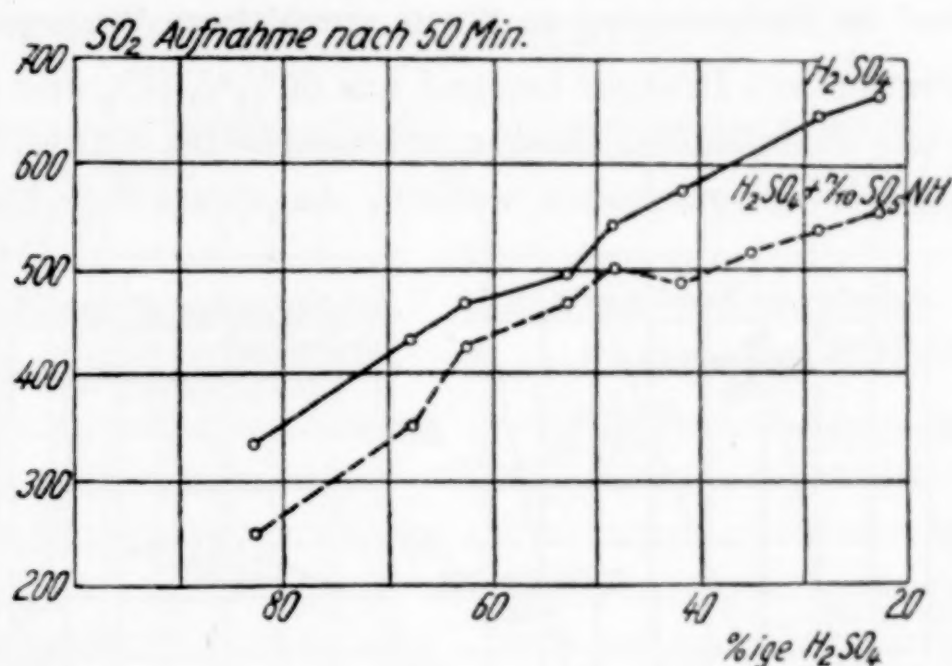


Fig. 3. SO_2 -Aufnahme aus sauerstofffreiem Gas durch Schwefelsäure und Nitrose verschiedenen Wassergehalts

bei einem Gehalt von $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH /Liter 236 cm^3 SO_2 aufnimmt, steigert ihre Aufnahmefähigkeit bei Abwesenheit von Nitrosylschwefelsäure auf 330 cm^3 .

Mit zunehmendem Wassergehalt der Nitrose erfolgt eine stärkere Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure; entsprechend der Gleichung:



wird Stickoxyd abgespalten. Die Analyse des im Reaktionsgefäß nach 50 Minuten verbliebenen Restgases mit steigendem Wassergehalt der Schwefelsäure demnach eine Zunahme des Stickoxydgehaltes, der einer Zersetzung gemäß (3) entstammt.

Nach 50 Minuten Schütteln wurden folgende Stickoxydkonzentrationen im Gasraum gemessen:

85%ige H_2SO_4	mit $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH je Liter	3,6 mg NO	entsprechend 7% der eingetr. SO_5NH
81%ige H_2SO_4	„ $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH „ „	10,0 mg NO	entsprechend 19,2%
75%ige H_2SO_4	„ $\frac{1}{10}$ Mol SO_5NH „ „	17,1 mg NO	entsprechend 32,8%.

In den Schwefelsäuren mit weniger als 15% Wasser (also mehr als 85% H_2SO_4) wird die Nitrosylschwefelsäure, wie aus den Messungen von BERL und SAENGER¹⁾ erhellt, so beständig, daß die Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd aus SO_5NH und SO_2 selbst bei großem SO_2 -Überschuß in den Hintergrund tritt.

In der im Versuch festgestellten Gasaufnahme kommt demnach die Differenz zwischen der SO_2 -Aufnahme und der NO -Bildung zum Ausdruck.

Verlauf der Röstgaskatalyse an Nitrose verschiedenen Wassergehaltes

Das verwendete Röstgas bestand aus $66\frac{2}{3}\%$ SO_2 und $33\frac{1}{3}\%$ O_2 . Da nicht mit strömendem Gasgemisch gearbeitet wurde, mußte das Verdünnungsgas ausgeschaltet werden, da dieses den Gasraum des

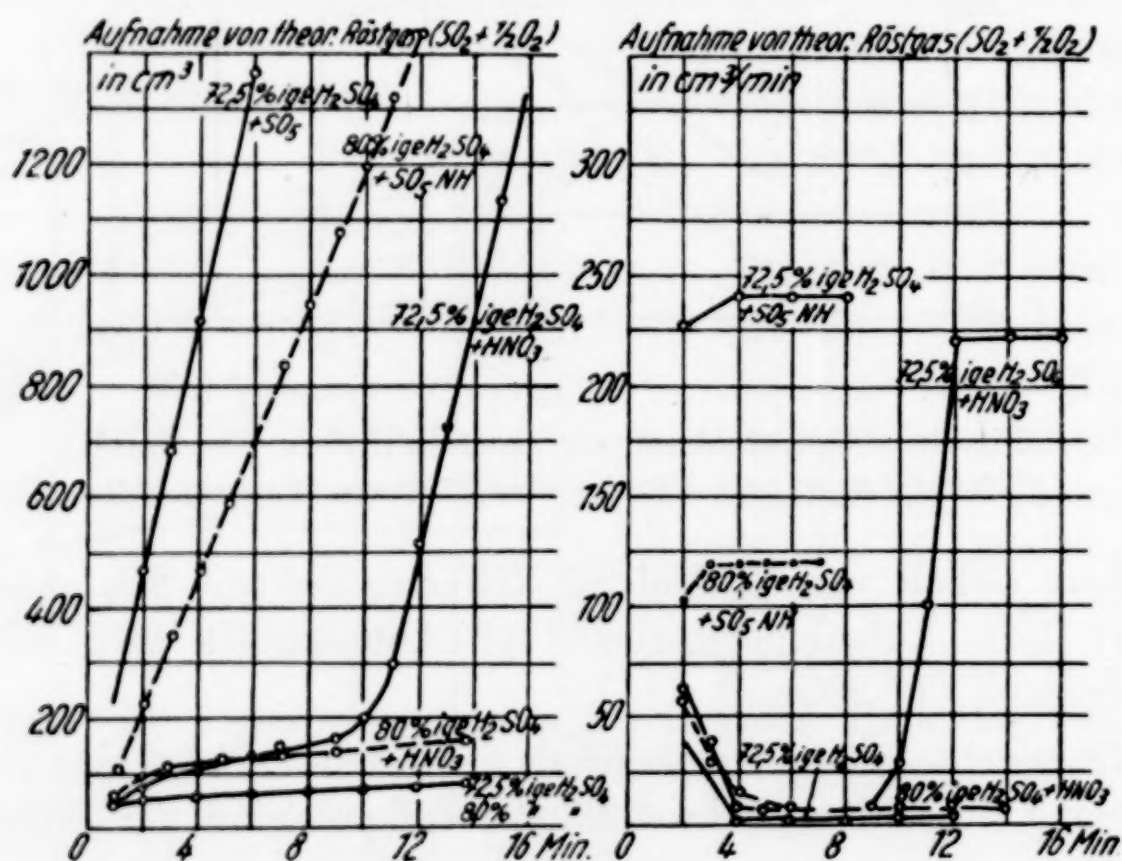


Fig. 4. SO_2 - und Sauerstoffaufnahme aus theoretischem Röstgas ($2\text{SO}_2 : \text{O}_2$) durch Nitrose verschiedenen Wassergehaltes; links Totalaufnahme, rechts Aufnahme in $\text{cm}^3/\text{Minute}$

Aufnahmekolbens bald erfüllt und weitere SO_2 - und O_2 -Aufnahme unmöglich gemacht hätte. Bei gleichbleibender Konzentration an Nitrosylschwefelsäure ist der Wassergehalt der Schwefelsäure entscheidend für die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Röstgasaufnahme ist in den Figg. 4 bis 6 dargestellt. Auf der linken Seite der Figuren ist jeweils die

¹⁾ E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 113.

Gasvolumenabnahme im Eudiometerrohr aufgetragen. Die rechte Hälfte der Figuren zeigt die Geschwindigkeit der Röstgasaufnahme in $\text{cm}^3/\text{Minute}$ für die ersten Minuten der Versuchsdauer.

Nitrosen, die weniger als 20% Wasser enthalten, katalysieren die SO_2 -Oxydation nur in geringem Maße. In diesen Lösungen tritt beim Schütteln mit Röstgas weder merkliche Zersetzung noch Violett- bzw. Blaufärbung auf. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu. Während sie bei 80%iger H_2SO_4 etwa $120 \text{ cm}^3/\text{Minute}$ beträgt, ist sie bei 72,5%iger Schwefelsäure schon auf $245 \text{ cm}^3/\text{Minute}$ gestiegen (Fig. 4).

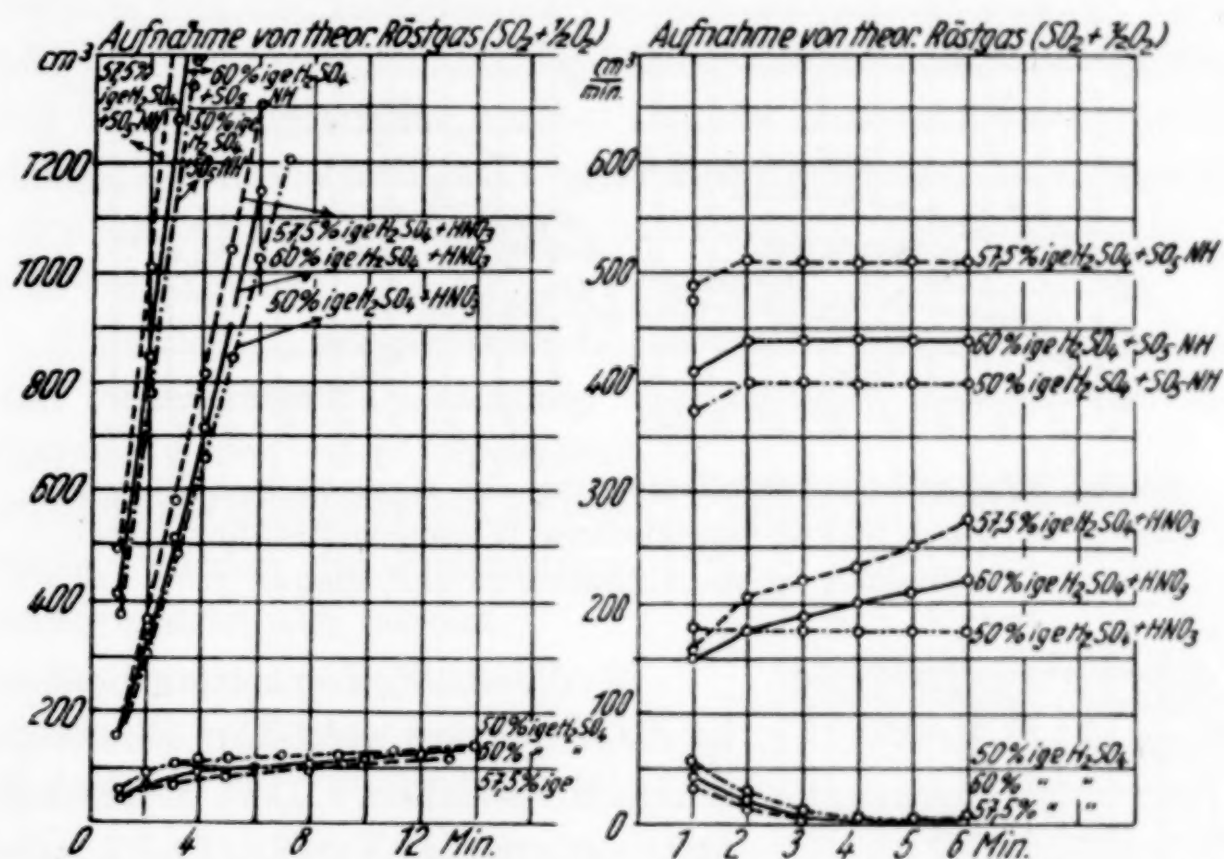


Fig. 5. SO_2 - und Sauerstoffaufnahme aus theoretischem Röstgas ($2\text{SO}_2:\text{O}_2$) durch Nitrose verschiedenen Wassergehaltes; links Totalaufnahme, rechts Aufnahme in $\text{cm}^3/\text{Minute}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht bei der gewählten Versuchsanordnung und den gewählten Reaktionsbedingungen ihr Maximum bei 57,5%iger H_2SO_4 (Fig. 5). Fig. 5 zeigt, daß sie schon bei dicht benachbarten Konzentrationen, wie 60% H_2SO_4 bzw. 50%iger H_2SO_4 , merklich abfällt. Bei den Konzentrationen unterhalb 70% ist die Reaktion von deutlicher Violettfärbung bzw. Bildung von nitrosen Gasen im Reaktionsraum begleitet, da bei diesen Konzentrationen die Nitrosylschwefelsäure nicht mehr beständig ist.

Bei einem Wassergehalt der Schwefelsäure von mehr als 50% macht sich ein merkliches Absinken der Geschwindigkeit bemerkbar

(Fig. 6). Gegenüber einer Höchstgeschwindigkeit von $510 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ in 57,5%iger H_2SO_4 beobachtet man eine solche von 147 in 40%iger, von nur 82 cm^3 in 20%iger Nitrose.

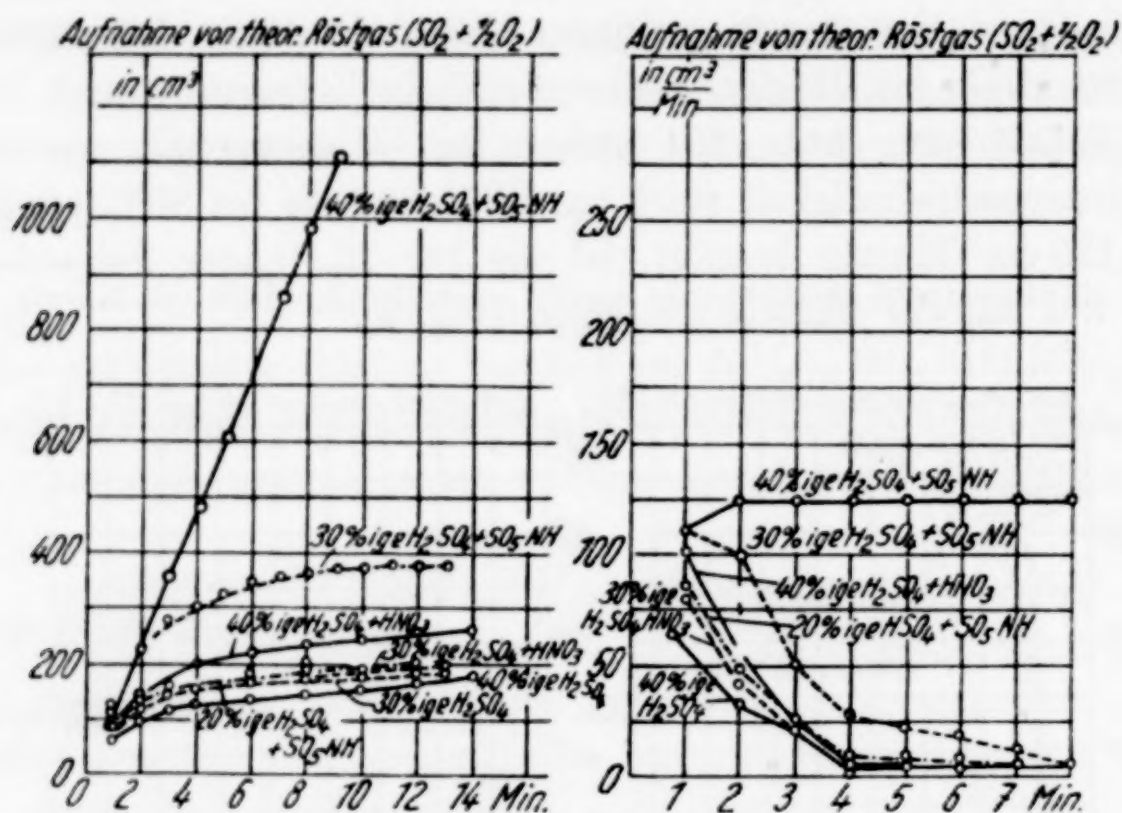


Fig. 6. SO_2 - und Sauerstoffaufnahme aus theoretischem Röstgas ($2\text{SO}_2 : \text{O}_2$) durch Nitrose verschiedenen Wassergehaltes; links Totalaufnahme, rechts Aufnahme in $\text{cm}^3/\text{Minute}$

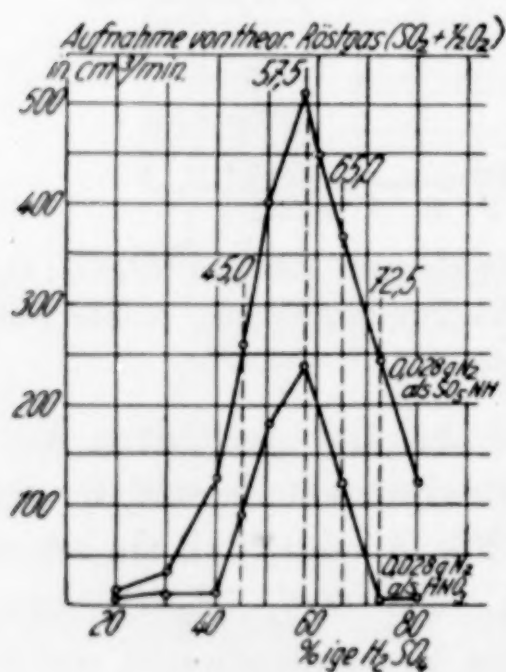


Fig. 7. Höchstgeschwindigkeit der Röstgasaufnahme an Nitrosen verschiedenen Wassergehaltes

In diesen Konzentrationsbereichen ist die Nitrosylschwefelsäure bereits vollkommen zerfallen. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang findet nahezu vollkommen im Gasraum (langsame Reoxydation des entbundenen Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd) statt. Ferner bilden sich Schwefelstickstoffverbindungen, die von FREMY aufgefunden wurden, und die zu Stickstoffverlusten Anlaß geben, da sie nicht in für die Sauerstoffübertragung wertvolle Verbindungen rückzerlegt werden. Bei Versuchen an Nitrosen mit weniger als 40% H_2SO_4 konnte stets Hydroxylamin in der Endsäure nachgewiesen werden.

Die Bildung von Hydroxylamin und gewiß auch von N_2O bedingt eine stete Verminderung der sauerstoffübertragenden Stoffe, wodurch

die Reaktion verlangsamt und endlich zum Stillstand gebracht wird.

Die vorstehend beschriebenen Messungen sind in Fig. 7 zusammenfassend dargestellt. Dabei ist die jeweils erreichte Höchstgeschwindigkeit über der Konzentration der Schwefelsäure aufgetragen.

Die Temperaturabhängigkeit der Röstgaskatalyse

BERL und SAENGER (l. c.) haben gezeigt, daß die Dampfdrucke der Nitrosen mit steigender Temperatur außerordentlich stark zunehmen. Da, wie die vorstehenden Versuche gezeigt haben, die Geschwindigkeit der Röstgaskatalyse sehr davon abhängt, in welchem Maße die in Lösung befindliche Nitrosylschwefelsäure noch existenzfähig ist bzw. unzersetzt vorliegt, ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Katalyse von großem Interesse, zumal praktisch in den ersten Apparatenteilen diese Reaktion bei Temperaturen bis zu 90° stattfindet.

Zum Zwecke einer gleichmäßigen Heizung wurde das Reaktionsgefäß in einem mit Öl gefüllten Thermostaten gesetzt. Um die an kälteren Teilen der Apparatur stattfindende Kondensation zu vermeiden, wurden die Zuführungsleitungen elektrisch beheizt.

Es wurden Versuche mit nitroshaltigen Säuren von H_2SO_4 -Gehalten: 57,5%, 60,02%, 65,1% und 72,5% bei Temperaturen von 20° , 40° , 75° und 95° durchgeführt.

In Fig. 8 ist die Höchstgeschwindigkeit der Röstgasaufnahme in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Angewandt wurden 20 cm^3 Säure, die je Liter $\frac{1}{10}$ Mol Nitrosylschwefelsäure enthielten. Es ist aus dem

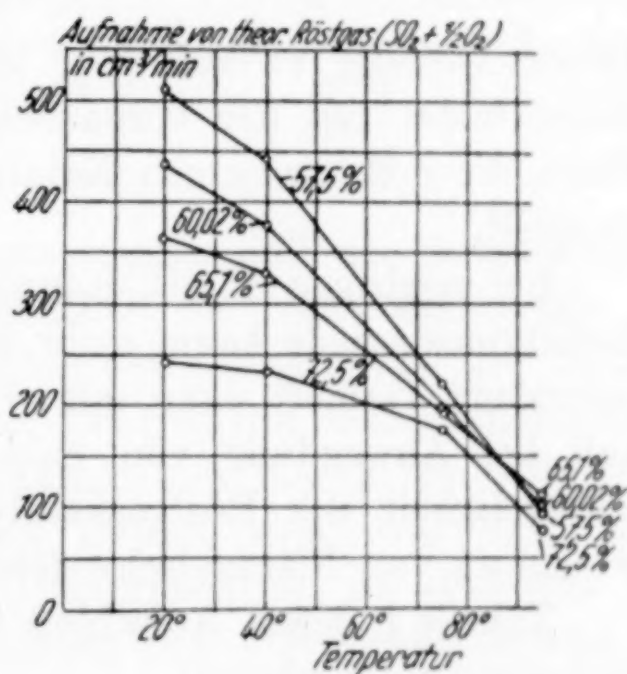


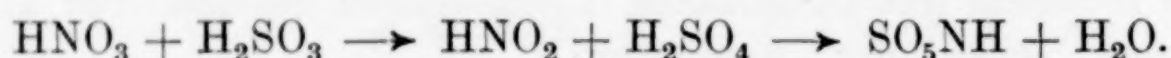
Fig. 8
Temperaturabhängigkeit der Röstgasaufnahme

Kurvenbild ersichtlich, daß die Geschwindigkeit der Röstgasaufnahme sehr temperaturabhängig ist. Bei einem Versuch mit 57,5%iger Schwefelsäure geht die Aufnahme je Minute von 510 cm^3 bei 20° auf 100 cm^3 bei 95° zurück. Die Geschwindigkeiten, die sich für Säuren verschiedener Konzentration bei niedrigen Temperaturen stark unterscheiden, nähern sich bei steigender Versuchs-

temperatur und sind bei 75° annähernd gleich. Diese Tatsachen sind für die großtechnische Durchführung von besonderer Wichtigkeit.

**Verlauf der Röstgaskatalyse bei Vorhandensein von Salpetersäure
in der Schwefelsäure**

In Fig. 4—7 sind neben den Versuchen mit Nitrosylschwefelsäure Ergebnisse dargestellt, die bei Zusatz von Salpetersäure zu Schwefelsäure verschiedener Stärke erhalten worden sind. Die Salpetersäure ist eine im Verhältnis zu Nitrosylschwefelsäure (in Lösungen in nicht hochkonzentrierten Säuren) bzw. violetter und salpetriger Säure ungleich beständigere Verbindung. Aus Fig. 4 ist in besonders sinnvoller Weise zu sehen, daß bei Anwesenheit von HNO_3 die Sauerstoffübertragung an SO_2 anfänglich sehr zögernd verläuft, um z. B. bei 72,5% H_2SO_4 erst nach der 10. Minute fast ebenso rasch zu verlaufen, wie bei Anwendung der gleichen Säurestärke bei Anwesenheit von SO_5NH . Bevor die eigentliche katalytische Schwefelsäurebildung einsetzen kann, muß demnach eine Reduktion der Salpetersäure stattfinden:



Dieser Vorgang verläuft sehr langsam. Die entstehende salpetrige Säure bildet mit der vorhandenen Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, die den wirksamen Katalysator der Schwefeldioxydoxydation darstellt.

Bei niedrigen H_2SO_4 -Konzentrationen (vgl. Fig. 6) wird diese Reduktionsperiode kaum mehr beobachtet. Die Reduktion der Salpetersäure verläuft dann mit großer Geschwindigkeit. Fig. 7 zeigt, daß bei Anwendung von Salpetersäure in allen Fällen die Geschwindigkeit der Röstgaskatalyse hinter jener bei primärer Anwesenheit von Nitroxylschwefelsäure zurückbleibt.

Tabelle 1 liefert Aufschluß über den quantitativen Verlauf der Salpetersäurereduktion:

Tabelle 1

Konzentration d. Schwefelsäure in %	Von der angewandten Stickstoffmenge liegen am Ende des Versuches vor		Summe
	als SO_5NH (mit KMnO_4 titriert)	als HNO_3 (nach DEWARDA)	
72,50	60,14	38,23	98,37
60,04	96,21	—	96,21
57,50	94,44	—	94,44
60,02	91,21	—	91,21
30,03	0,0	99,67	99,67

In denjenigen Konzentrationsgebieten, in denen die Geschwindigkeit der Reaktion sehr groß ist, beobachtet man erhebliche Stickstoffverluste, die auf die Bildung von N_2 , N_2O und NH_2OH sowie von nitrosen Gasen in der Kolbenatmosphäre zurückzuführen sind. Oberhalb 72,5% findet die Reduktion der Salpetersäure nur noch sehr langsam und unvollkommen statt. In 30%iger H_2SO_4 unterbleibt gleichfalls jede Reduktion.

Die Stickstoffverluste bei der Röstgaskatalyse durch Nitrosylschwefelsäure

Tabelle 2 zeigt die Stickstoffgehalte der Endsäuren bei Verwendung von SO_5NH als Katalysator.

Tabelle 2
Stickstoffgehalt der Endsäuren

Konzentration d. Schwefelsäure in %	Von d. angewandten Stickstoffmenge liegen nach Abschluß des Versuches vor: mit $KMnO_4$ titriert als SO_5NH in %	Verlust in %	Konzentration d. Schwefelsäure in %	Von d. angewandten Stickstoffmenge liegen nach Abschluß des Versuches vor: mit $KMnO_4$ titriert als SO_5NH in %	Verlust in %
80,03	94,12	5,88	50,02	93,11	6,89
72,50	95,87	4,13	45,03	94,22	5,78
60,04	92,04	7,96	30,03	92,18	7,82
57,50	93,21	6,79	20,04	93,16	6,84

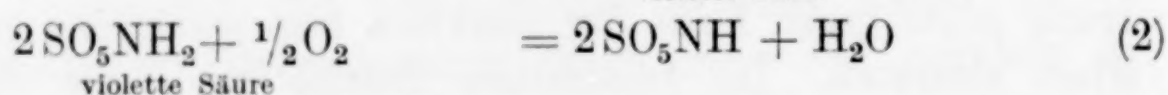
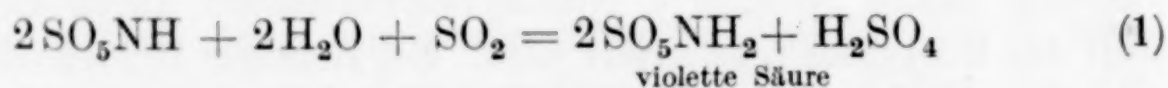
LUNGE und BERL haben angenommen, daß bei ausreichender Sauerstoffmenge die durch Oxydation des Schwefeldioxyds zu violetter Säure reduzierte Nitrosylschwefelsäure durch den Sauerstoff des Röstgases regeneriert wird. Bei richtiger Röstgaszusammensetzung sollte gegen Ende der Reaktion kein merklicher Stickstoffverlust eintreten. Im praktischen Betrieb sind, wie BERL und SAENGER gezeigt haben, Verluste unvermeidlich, da einerseits die Nitrose eine erhebliche Dampfspannung hat, andererseits infolge zu weitgehender Oxydation der Kammerendgase Salpetersäure im GAY-LUSSAC-Turm entsteht, die im Sinne der Reaktion mit Nitrose nach:



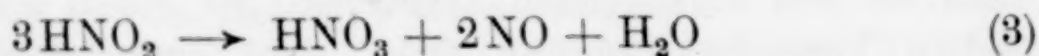
Verluste durch Entstehung von Stickstoffperoxyd zur Folge hat. Auch bei den vorliegenden Versuchen, bei denen als Folge der statischen Versuchsanordnung Gase nicht entweichen können, wird beobachtet, daß die Sauerstoffübertragung nach einiger Zeit ermüdet. Die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt die Abnahme der Stickstoffkonzentration.

Besprechung der Ergebnisse

Die Versuche zeigen erneut die große Bedeutung, die der Nitrosylschwefelsäure als Zwischenprodukt und Katalysator zukommt. Um eine größtmögliche Umsatzgeschwindigkeit zu erreichen, muß die Konzentration der die Nitrosylschwefelsäure gelöst enthaltenden Schwefelsäure so gehalten werden, daß die Nitrosylschwefelsäure ein Maximum an Labilität erreicht, ohne daß zugleich ein vollkommener Zerfall eingesetzt hat. Die hier betrachtete Reaktionsfolge ist das Schulbeispiel eines katalytischen Vorgangs. Löst man Nitrosylschwefelsäure in 80%igen und stärkeren Säuren, in denen sie nahezu unzersetzt beständig ist, so ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung gering. Bei wachsendem Wassergehalt der Löseschwefelsäure wird die Nitrosylschwefelsäure labilisiert. Bei 40% H_2SO_4 -Gehalt erreicht man ein Konzentrationsgebiet, in dem SO_5NH nicht mehr existieren kann. Sie ist völlig hydrolysiert. Die Fähigkeit der Sauerstoffübertragung verschwindet nahezu vollständig. Die freie salpetrige Säure kann demnach nicht als der eigentliche Sauerstoffüberträger angesprochen werden. Wäre HNO_2 der eigentliche Katalysator, dann müßte gerade bei starker Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure, die zur Bildung von HNO_2 führt, die günstigen Bedingungen für eine Geschwindigkeitssteigerung vorliegen. Das Gegenteil ist der Fall. In dem Intervall von 50—70% H_2SO_4 -Gehalt vollziehen sich diejenigen Reaktionen am schnellsten, die beim Bleikammerprozeß die eigentlichen Vorgänge der Sauerstoffübertragung in flüssiger Phase darstellen:



Auch die violette Säure bedarf zu ihrer Entstehung gemäß (1) eines Mindestgehaltes an Wasser in der Schwefelsäure. Sie kann andererseits bei zu starker Verdünnung der Schwefelsäure der Nitrose infolge Zerfall der Nitrosylschwefelsäure nicht mehr entstehen. Werden diese wichtigen Zwischenprodukte (SO_5NH und SO_5NH_2) durch starke Hydrolyse vollkommen zersetzt, so tritt, da salpetrige Säure gemäß:



zerfällt, an Stelle der sehr schnell verlaufenden Reaktion (2) die in der Gasphase langsam verlaufende Stickoxydoxydation:



Mit steigender Temperatur neigt die Nitrosylschwefelsäure zu stärkerem Zerfall, so daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung zurückgeht.

Die Versuche mit Zusatz von Salpetersäure an Stelle von SO_5NH haben gezeigt, daß der Stickstoff in dieser stabilen Oxydationsstufe die Sauerstoffübertragung kaum katalysiert. Während einer bei stärkeren Säurekonzentrationen deutlich zu beobachtenden Induktionsperiode wird die Salpetersäure zu der labileren und damit reaktionsfähigeren Nitrosylschwefelsäure reduziert, die dann die Sauerstoffübertragung bedingt.

Darmstadt, *Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1933.

Über die Bestimmung von Molybdän in Manganmineralen

Von H. HAUPTMANN und M. BALCONI

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT haben wir über die Bestimmung von Molybdän in Manganmineralien einige Versuche angestellt. Der Molybdängehalt solcher Mineralien ist deswegen von Interesse, weil schon röntgenspektrographische Untersuchungen, die im Osloer Mineralogischen Institut ausgeführt worden waren, darauf hindeuteten, daß Mangansuperoxydminerale öfters merkliche Mengen Molybdän enthalten.¹⁾

Molybdänbestimmungen kann man auf chemischem Wege sowohl gravimetrisch oder titrimetrisch, als auch kolorimetrisch durchführen. Es existiert darüber eine umfangreiche Literatur.²⁾ Während wir mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt waren, erschien eine Veröffentlichung von G. v. HEVESY und R. HOBIE: „Die Ermittlung des Molybdän- und Wolframgehaltes von Gesteinen“.³⁾ Auch dort findet sich eine ausführliche Literaturzusammenstellung.

Zur Bestimmung von Molybdänmengen von der Größenordnung 0,01—0,1% sind die kolorimetrischen Verfahren am besten geeignet. Die Zahl der brauchbaren Methoden wird stark eingeschränkt, wenn die Molybdänbestimmung in Gegenwart von Wolfram ausgeführt werden soll. Wir zogen drei Verfahren in engere Wahl:

1. Die Violettfärbung saurer Molybdatlösungen mit Kaliumxanthogenat⁴⁾,
2. die Rotfärbung saurer Molybdatlösungen mit Kaliumrhodanid und Zinnchlorür⁵⁾,
3. die Rotfärbung einer Molybdatlösung mit schwefelsaurer Phenylhydrazinlösung.⁶⁾

¹⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT.

²⁾ Vgl. z. B. R. B. MOORE, Chemische Analyse seltener technischer Metalle, Leipzig 1927. Z. analyt. Chem. **74** (1928), 122; **86** (1932), 382.

³⁾ G. v. HEVESY u. R. HOBIE, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 134.

⁴⁾ S. L. MALOVAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 73.

⁵⁾ Vgl. z. B. J. KASSLER, Chem.-Ztg. **51** (1927), 953; L. H. JAMES, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **4** (1932), 89.

⁶⁾ E. MONTIGNIE, Bull. Soc. chim. de France [4] **47** (1930), 128.

Von diesen ist die Xanthogenatreaktion nicht nur wegen der Unbeständigkeit, sondern auch wegen der Abhängigkeit der Farbstärke von der zugesetzten Xanthogenatmenge bei gleicher Molybdänkonzentration für eine quantitative Kolorimetrierung nicht besonders geeignet.¹⁾ Die beiden anderen Reaktionen, die auch schon in früheren Arbeiten geprüft worden sind, haben wir nochmals einer Prüfung unter den verschiedensten Bedingungen unterzogen.

Die Versuche nach der KCNS/SnCl₂-Methode wurden so ausgeführt, daß zu 10 cm³ einer Molybdatlösung 5 cm³ einer 10%igen KCNS-Lösung und 5 cm³ einer SnCl₂-Lösung nach KASSLER²⁾ zugegeben wurden. Wenn der Einfluß anderer Substanzen auf den Ausfall der Reaktion geprüft werden sollte, so wurden sie in den 10 cm³ Molybdatlösung gelöst dem Reaktionsgemisch zugefügt, so daß dessen Gesamtvolumen immer 20 cm³ betrug. Der Vergleich wurde sofort vorgenommen, nicht später als nach einer halben Stunde. Die Farbstärke ist sehr empfindlich gegen Erwärmung. Verglichen wurde durch Eingabeln der Versuchslösung zwischen Lösungen bekannten Gehaltes. Es stellte sich folgendes heraus: Sicher bestimmen lassen sich mit dieser Methode 5 γ Mo in 20 cm³ Reaktionsmischung. Die Färbung ist bei Konzentrationen an freier Säure bis 4% etwas stärker als bei höheren Konzentrationen. Durch Wolfram wird die Reaktion nicht gestört, wenn man innerhalb der ersten halben Stunde kolorimetriert, und wenn der Wolframgehalt weniger als 1 mg pro 20 cm³ Reaktionsgemisch beträgt. Mangan stört die Reaktion nicht, es wird außerdem mit dem Eisen, das unbedingt entfernt werden muß, gefällt.

Die Reaktion mit Phenylhydrazin hat den großen Vorteil der Temperaturempfindlichkeit, außerdem bleibt die Farbstärke während mehrerer Stunden konstant. Man kann mit ihr bis 20 γ Molybdän sicher bestimmen. Wir führten sie so aus, daß wir zu 10 cm³ Molybdatlösung, die eventuell die verschiedenen Fremdstoffe, deren Einfluß wir prüfen wollten, enthielt, 5 cm³ einer Phenylhydrazinlösung nach MONTIGNIE³⁾ gaben und dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade auf 80° erhitzten und $\frac{1}{2}$ Stunde abkühlen ließen. Wenn die Lösungen, wie im Falle unserer späteren Bestimmungen an Mineralien, freie Natronlauge enthielten, gaben wir außerdem noch 5 cm³ einer

¹⁾ Vgl. z. B. Z. analyt. Chem. 85 (1931), 223; G. v. HEVESY u. R. HOBIE, l. c.

²⁾ J. KASSLER, l. c.

³⁾ E. MONTIGNIE, l. c.

10%igen Schwefelsäure zu. Stärkere Säurekonzentrationen bleichen die Färbung aus. Mangan stört die Reaktion nicht, kommt jedoch auch hier nur als spurenweise Verunreinigung in Frage, da auch hier das Eisen entfernt werden muß. Wolfram, wenn es in Mengen von 1 mg in 20 cm³ Reaktionsgemisch vorhanden ist, bewirkt Trübung und fälscht dadurch die Bestimmung, obwohl Wolframatlösungen, die kein Molybdän enthalten, unter den gleichen Bedingungen keine gefärbten oder unlöslichen Verbindungen bilden. Niedrigere Mengen Wolfram stören die Reaktion nicht. Die Analysen wurden mit einem dreistufigen LEITZ-Universalkalorimeter ausgewertet.

Mit Hilfe dieser Methoden haben wir nun einige Mangandioxydknollen aus Tiefseeablagerungen (manganese iron nodules) der CHALLENGER-Expedition untersucht.¹⁾

Eine solche Knolle (von Station 285) wurde bereits früher auf Molybdän untersucht.²⁾ Das Molybdän wurde von GIBSON als Sulfid gefällt, er fand 0,1% MoO₃, bei einem Gehalt von 21,46% MnO.

Wir untersuchten die Knollen von:

Station	Breite	Länge	Tiefe (Faden)
160	42° 42' S.	134° 10' O.	2600
246	36° 10' N.	178° 0' W.	2050
252	37° 52' N.	160° 17' W.	2740
286	33° 29' S.	133° 22' W.	2335

Zur Analyse wurde 1 g des feingepulverten Erzes in 40 cm³ Salzsäure (1 : 1) gelöst und gelinde gekocht, bis die Chlorentwicklung beendet war. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrat entfernten wir die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade, nahmen den Rückstand mit heißem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf und fällten Mangan und Eisen in einem 100 cm³-Meßkolben, in dem 20 cm³ heißer 16%iger NaOH sich befanden, nach den Angaben von KASSLER.³⁾ Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde durch ein trockenes Filter filtriert und aliquote Anteile kolorimetriert, wobei den Vergleichslösungen die entsprechende Natronlaugemenge zugegeben wurde. Sämtliche Rückstände wurden bei 110° getrocknet und Proben davon spektrographiert.

¹⁾ Diese Proben verdankt Herr Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT dem liebenwürdigen Entgegenkommen des British Museum.

²⁾ J. GIBSON in Report of the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. CHALLENGER, S. 422, 423.

³⁾ J. KASSLER, l. c.

Wir hatten versucht die Abtrennung des Mangans und des Eisens mit Ammonsulfid vorzunehmen. Diese Trennung hatte sich nicht bewährt, da wir bei Kontrollbestimmungen nur etwa 60% des angewandten Molybdäns wiederfanden, während wir nach dem Verfahren von KASSLER, bei Anwendung der KCNS/SnCl₂-Methode, innerhalb der Fehler der kolorimetrischen Bestimmung die richtigen Molybdänmengen fanden, wie aus der nachstehenden Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1

In 10 cm ³	Ammon-sulfidfällung		Fällung mit NaOH nach KASSLER						
mg Mo angew.	0,01	0,05	0,010	0,020	0,010	0,05	0,025	0,020	0,010
mg Mo gef.	0,005	0,03	0,011	0,018	0,012	0,05	0,022	0,018	0,009
mg Fe	10	10	10	20	20	25	25	50	50
mg Mn	10	10	10	20	20	25	25	50	50
mg W	0,1	0,1	0,04	0,08	0,08	0,1	0,1	0,2	0,2

Nachfolgende Tabelle 2 gibt die gefundenen Werte der Analyse der Manganknollen und eines Psilomelans von Kutais. In der ersten Spalte sind die Stationen, in der 2. die mit der KCNS/SnCl₂-Reaktion, in der 3. die mit der Phenylhydrazinreaktion ermittelten MoO₃-Werte eingetragen. Die 4. Spalte gibt die spektroskopisch gefundenen Molybdäntrioxydgehalte.¹⁾ Die 5. Spalte gibt die Mangangehalte, die wir für die Stationen 160, 252, 286 dem vorhin erwähnten Bericht der CHALLENGER-Expedition²⁾ entnehmen. Die anderen haben wir selbst bestimmt. Wolfram ist, wie uns ebenfalls Herr Dr. PETERS

Tabelle 2

	MoO ₃ -Gehalt in ‰			‰ Mn
	kolorimetrisch		spektroskopisch	
	mit KCNS + SnCl ₂	mit Phenylhydrazin		
Stat. 160	0,042	0,041	0,05	20,52
„ 246	0,005	nicht bestimmbar	0,01—0,005	4,45
„ 252	0,033	0,033	0,05	18,01
„ 286	0,060	0,057	0,05—0,01	17,31
Psilomelan, Kutais	0,005	nicht bestimmbar	0,01—0,005	56,32

¹⁾ Sämtliche spektroskopischen Analysen wurden von Herrn Dr. CL. PETERS im Mineralogisch-petrographischen Institut nach der Methode von R. MANN-KOPFF und CL. PETERS, Z. Physik 70 (1931), 444 ausgeführt. Wir möchten Herrn Dr. PETERS auch an dieser Stelle für seine lebenswürdige Unterstützung unserer Untersuchung herzlichst danken.

²⁾ l. c., S. 370 und S. 466ff. Wir benutzen die Angaben J. S. BRASIER.

mitteilt, in den Proben nicht spektrographisch nachzuweisen. Der Gehalt ist also sicher kleiner als 0,05‰. Nach unseren Versuchen würde eine solche geringe Menge, wie oben erwähnt, die Molybdänbestimmung nicht stören. Die Probe des Flachsee-Manganerzes (Psilomelan) von Kutais im Kaukasus untersuchten wir zum Vergleich nach dem Verfahren mit $\text{KCNS}/\text{SnCl}_2$.

In der eingangs erwähnten Arbeit von HEVESY und HOBIE ist auf die Gefahr der Molybdänverluste durch Einschluß bzw. durch Komplexbildung in den unlöslichen Rückständen hingewiesen. Wir haben deswegen einige unserer unlöslichen Rückstände und auch die gefällten Eisen- und Manganoxyde auf mitgerissenes Molybdän durch Herrn Dr. PETERS spektrographisch prüfen lassen. Es war niemals mehr als 0,001‰ in diesen Rückständen nachzuweisen, eine Menge, die weit unterhalb der Fehlergrenzen unserer kolorimetrischen Methode liegt.

Das Ergebnis unserer Untersuchung ist also, daß in den untersuchten Manganknollen der Tiefseeablagerungen Molybdän das Mangan regelmäßig begleitet, ebenso wurde das Molybdän in dem Flachsee-Erz von Kutais nachgewiesen.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT sowohl für seine Anregung, wie auch für das große Interesse an unserer Arbeit und seine Unterstützung mit Ratschlägen und Material unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.

Untersuchungen über die Löslichkeit der Gase

2. Mitteilung¹⁾

Löslichkeit des Argons

Von B. SISSKIND und I. KASARNOWSKY

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse von Messungen über die Löslichkeit des Argons in weiteren 22 Lösungsmitteln. Als Untersuchungsobjekte wurden homologe Reihen von Alkoholen, Ketonen, aromatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen sowie eine Reihe anderer Lösungsmittel gewählt.

Auf Grund des gefundenen Materials und früherer Messungen wird versucht, einige Beziehungen zwischen Löslichkeit und Molekularkonstanten aufzufinden.²⁾

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden nach der früher¹⁾ beschriebenen Methode (in einer Stahlbombe) ausgeführt. Die einzige Änderung bestand darin, daß bei hohen Löslichkeiten zwecks Vergrößerung der Genauigkeit eine 100 cm³ fassende Gasbürette verwendet wurde. Zur Einstellung des Gleichgewichts genügten etwa 400 Umdrehungen. Die Abweichungen zwischen Parallelversuchen betrugen höchstens 1%. Das Argon, vom Werk „Schatii Gas“ Moskau bezogen, enthielt als Verunreinigungen 3–4% Stickstoff und 0,1% Sauerstoff. Als Lösungsmittel wurden reinste KAHLBAUM'sche Präparate verwendet. Die Temperaturschwankungen überschritten nicht 0,2–0,3°, was einem Höchstfehler der Löslichkeit von 0,5% entsprach. War die Löslichkeit des Stickstoffes bekannt, so wurden entsprechende Korrekturen, die nicht über 1% betrugen, eingeführt. Die Umrechnung der bei hohen Drucken gefundenen Löslichkeitswerte auf Atmosphärendruck geschah mit Hilfe des HENRY'schen Gesetzes.³⁾

¹⁾ 1. Mitteilung: B. SISSKIND u. I. KASARNOWSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 279.

²⁾ Eine Übersicht der früheren Theorien findet sich in der ausgezeichneten Monographie von J. HILDEBRAND („Solubility“, New York 1924).

³⁾ Messungen der Löslichkeit unter Atmosphärendruck (in einem Glasapparat) sind im Gange.

Da in der Literatur Daten über die Sättigungsdrucke für eine Reihe der von uns untersuchten Lösungsmittel fehlen, wurden entsprechende Messungen (nach der statischen Methode) ausgeführt. Für die Messungen der Sättigungsdrucke wurde ein mit Wassermantel versehenes Barometerrohr verwendet.

Temperaturschwankungen $\pm 0,1^\circ$. Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug $1-1\frac{1}{2}\%$. Die für einige Ketone und Zyklohexanon gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Lösungs- mittel	Tempe- ratur in $^\circ\text{C}$	Sättigungs- druck in mm-Hg	Lösungs- mittel	Tempe- ratur in $^\circ\text{C}$	Sättigungs- druck in mm-Hg
Methyl- äthylketon	15	64	Methyl- hexylketon	17	12
	16	67		18	13
	17	70	Äthyl- propylketon	16	15
	18	73		17	16
Methyl- propylketon	15	25	Zyklo- hexanon	18	17
	16	27		21	8,5
	17	28	Zyklo- hexanol	26,5	11,5
	18	29		15	5
Methyl- hexylketon	15	9		20	7
	16	11			

Zur Berechnung der Polarisierbarkeit des Benzyläthers wurde sein Brechungsexponent mit einem PULFRICH-Refraktometer bestimmt. Wir erhielten:

$$n_{20^\circ} = 1,56179$$

$$R_M = 61,90.$$

Die anderen Werte der Sättigungsdrucke, Oberflächenspannungen und Molekularrefraktion entnahmen wir den Tabellen von LANDOLT (1923—1931) sowie den Internationalen Kritischen Tabellen.¹⁾ In Tabelle 2 findet sich eine Zusammenstellung der Löslichkeit von Argon bei verschiedenen Drucken und Temperaturen in den untersuchten Lösungsmitteln. Die Umrechnungen auf 1 Atm. wurden jeweils aus den Messungen bei niedrigsten Drucken vorgenommen (Tabelle 2).

Ordnet man die Lösungsmittel nach steigender Löslichkeit — in Molenbrüchen ausgedrückt — so ergibt sich die folgende Reihe (Tabelle 3).

¹⁾ International Critical Tables 1926—1930.

Tabelle 2
Löslichkeit des Argons bei verschiedenen Drucken

Lösungsmittel	Druck in Atm.	Temperatur in ° C	BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient
Propylalkohol, norm.	50	0	0,220
Butylalkohol, norm.	50	0	0,209
Isobutylalkohol	50	0	0,228
Butylalkohol, sek.	50	0	0,210
Isoamylalkohol	25	0	0,210
	50	0	0,210
Hexylalkohol, norm.	25	0	0,174
Oktylalkohol, norm.	50	0	0,163
Oktylalkohol, sek.	25	0	0,172
Benzylalkohol	25	0	0,060
	50	0	0,060
Zyklohexanol	50	25	0,112
	25	0	0,238
Aceton	50	0	0,249
	100	0	0,254
	25	0	0,222
Methyläthylketon	50	0	0,234
Diäthylketon	50	0	0,237
Methylhexylketon	50	0	0,193
Äthylpropylketon	50	0	0,238
Zyklohexanon	50	0	0,127
	100	0	0,128
	50	25	0,124
Benzol	50	7	0,197
	100	7	0,203
	125	7	0,204
Toluol	25	0	0,200
	50	0	0,200
	75	0	0,214
	50	7	0,195
Xylol	50	0	0,196
	100	0	0,211
Zyklohexan	50	25	0,302
Methylzyklohexan	50	25	0,311
Benzyläther	25	0	0,068
	50	0	0,069
	100	0	0,072

Tabelle 3
Löslichkeit des Argons bei 0° und 1 Atm.

Lösungsmittel	BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient	Löslichkeit in Molen- brüchen $\frac{n}{n + n_L} \cdot 10^4$
Wasser ¹⁾	0,051	0,414
Benzylalkohol	0,059	2,73
Methylalkohol	0,263	4,76
Benzaldehyd	0,107	4,84
Zyklohexanol	0,112 (25°)	5,28
Zyklohexanon	0,124 (25°)	5,73
Benzyläther	0,069	5,89

¹⁾ B. SISSKIND u. I. KASARNOWSKY, l. c.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Lösungsmittel	BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient	Löslichkeit in Molen- brüchen $\frac{n}{n+n_L} \cdot 10^4$
Äthylalkohol	0,251	6,54
Propylalkohol	0,220	7,33
Benzol	0,197 (7°)	7,81
Aceton	0,249 ²⁾	8,09
Butylalkohol, norm.	0,209	8,59
Toluol	0,195	9,24
Methyläthylketon	0,239	9,54
Isoamylalkohol	0,210	10,2
Hexylalkohol, norm.	0,190	10,6
Methylpropylketon	0,234	11,1
Diäthylketon	0,237	11,2
Xylol	0,205	11,2
Oktylalkohol, norm.	0,163	11,4
Äthylpropylketon	0,238	13,1
Hexylmethylketon	0,193	13,5
Zyklohexan	0,302 (25°)	14,5
Methylzyklohexan	0,311 (25°)	17,7
Äthyläther ¹⁾	0,554	25,6
Pentan (norm.) ¹⁾	1,32	67,6

Um Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit und den uns speziell interessierenden Molekularkonstanten des Lösungsmittels (vor allem Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Molekülgröße) aufzufinden, erschien es zweckmäßig, die Löslichkeit des Argons in homologen Reihen organischer Stoffe zu betrachten. Tab. 4 enthält Daten für 7 Alkohole.

Tabelle 4

Löslichkeit der Edelgase in Alkoholen bei 0° und 1 Atm.

Lösungsmittel	Molekular- volumen	Oberflächen- spannung dyn/cm b. 20°	Dipol- mo- ment $\mu \cdot 10^{18}$	Polarisier- bar- keit $\alpha \cdot 10^{24}$	Löslichkeit in Molenbrüchen $\frac{n}{n+n_L} \cdot 10^4$			
					Ar	RaEm	He	Ne
Methylalkohol	40,54	23,02	1,68	3,24	4,76	132,0	0,458	0,65
Äthylalkohol	58,37	22,03	1,69	5,04	6,54	211,0	0,599	0,86
Propylalkohol, norm.	74,69	23,80	1,657	6,83	7,33	329,0	—	—
Butylalkohol, norm.	92,14	24,60	1,659	8,63	8,59	431,0	—	—
Isoamylalkohol	108,7	23,80	1,82	10,42	10,2	520,0	—	—
Hexylalkohol, norm.	124,6	31,97	1,64	12,13	10,6	—	—	—
Oktylalkohol, prim.	157,4	27,53	1,64	15,96	11,4	—	—	—

¹⁾ B. SISSKIND u. I. KASARNOWSKY, l. c.

²⁾ In unserer ersten Mitteilung [Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931) 279] ist fälschlicherweise für den BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten die Zahl 0,372 angeführt. Wir geben nunmehr den korrigierten Wert, berechnet aus der Löslichkeit des Argons in Aceton bei 50 Atm.

Wie ersichtlich, nimmt in der homologen Reihe der Alkohole, welche fast das gleiche Dipolmoment besitzen, die Löslichkeit mit steigender Polarisierbarkeit zu. Aus Daten von HOFBRAUER¹⁾ für Radiumemanation, sowie aus Messungen von LANNUNG²⁾ für Helium und Neon sieht man, daß dieses Ergebnis offenbar auch für die anderen Edelgase gilt.

Die Löslichkeit des Argons in der homologen Reihe der Ketone (Tabelle 5) zeigt wiederum ein Anwachsen der Löslichkeit des Edelgases mit steigender Polarisierbarkeit des Lösungsmittels.

Tabelle 5

Löslichkeit des Argons in aliphatischen Ketonen bei 0°

Lösungsmittel	Molekularvolumen	Oberflächen- spannung dyn/cm bei 20°	Dipol- moment $\mu \cdot 10^{18}$	Polarisier- barkeit $\alpha \cdot 10^{24}$	Löslich- keit in Molen- brüchen $\frac{n}{n+n_L} \cdot 10^4$
Aceton	72,53	23,7	2,71	6,32	8,09
Methyläthylketon	89,41	24,6	2,79	8,179	9,54
Methylpropylketon	106,4	25,2	2,72	10,11	11,1
Diäthylketon	105,4	24,8	2,72	9,95	11,2
Äthylpropylketon	123,1	25,39	—	11,70	13,1
Hexylmethylketon	156,6	26,79	2,70	15,46	13,5

Da innerhalb der von uns untersuchten homologen Reihen das Dipolmoment konstant bleibt, so ist das beobachtete Anwachsen der Löslichkeit in erster Linie dem Einfluß der Polarisierbarkeit zuzuschreiben.

Die Löslichkeit des Argons in unpolaren, aromatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen (Tabelle 6) weist dieselbe Abhängigkeit der Löslichkeit von der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels auf. Die angeführten Daten von RAMSTEDT³⁾ und LURIÉ⁴⁾ über die Löslichkeit von Niton in aromatischen Kohlenwasserstoffen bestätigen ebenfalls diesen Schluß.

¹⁾ HOFBRAUER, Wien-Ber. 123 (2a) (1914), 2001.

²⁾ LANNUNG, Journ. Am. chem. Soc. 52 (1930), 68.

³⁾ RAMSTEDT, Radium 8 (1911), 253.

⁴⁾ LURIÉ, Tables annuelles des Const. II (1911), 402.

Tabelle 6
Löslichkeit des Argons und der Radiumemanation in aromatischen
und zyklischen Kohlenwasserstoffen¹⁾

Lösungsmittel	Mole- kular- volumen	Ober- flächen- spannung dyn/cm bei 20°	Polarisier- barkeit $\alpha \cdot 10^{24}$	Löslichkeit in Molenbrüchen $\frac{n}{n + n_L} \cdot 10^4$	
				Ar	RaEm
Benzol	88,8	28,88	10,21	7,81	638,0 ²⁾
Toluol	106,2	28,43	12,13	9,24	802,0 ²⁾
Xylol	122,9	30,10	14,18	11,2	973,0 ³⁾
Zyklohexan	108,1	25,30	10,93	14,6	—
Methylzyklohexan	127,6	30,78	12,80	17,7	—

Um den Einfluß des Dipolmomentes auf die Löslichkeit zu untersuchen, wählten wir einige Lösungsmittel mit gleicher Polarisierbarkeit und verschiedenen Dipolmomenten (Tabelle 7).

Tabelle 7
Löslichkeit des Argons⁴⁾

Lösungsmittel	Mole- kular- volumen	Ober- flächen- spannung dyn/cm ⁵⁾	Dipol- moment $\mu \cdot 10^{18}$	Polarisier- barkeit $\alpha \cdot 10^{24}$	Löslichkeit in Molenbrüchen $\frac{n}{n + n_L} \cdot 10^4$
Benzylalkohol . . .	103,4	39,00	(1,7)	12,71	2,726
Benzaldehyd . . .	101,4	40,04	2,75	12,82	4,842
Zyklohexanol . . .	105,7	31,37	1,77	11,49	5,282
Zyklohexanon . . .	103,6	32,33	3,10	11,06	5,732

(Das Dipolmoment des Benzylalkohols ist nicht gemessen. Analog zu den übrigen Alkoholen nehmen wir $\mu \sim 1,7 \cdot 10^{-18}$ an.) Die Werte für Benzylalkohol und Benzaldehyd, welche beide praktisch die gleiche Polarisierbarkeit aufweisen, zeigen, daß ein größeres Dipolmoment unter diesen Bedingungen einer größeren Löslichkeit entspricht. Schließlich zeigen die für Zyklohexanon erhaltenen Werte,

¹⁾ Die Löslichkeit des Argons in aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde bei 7°, in zyklischen bei 25° untersucht. Die Daten für RaEm beziehen sich auf 0°.

²⁾ RAMSTEDT, l. c.

³⁾ LURIÉ, l. c.

⁴⁾ Die Löslichkeit des Argons in Zyklohexanol und Zyklohexanon wurde bei 25°, in Benzylalkohol und Benzaldehyd bei 0° gemessen.

⁵⁾ Die Oberflächenspannungen des Benzylalkohols und des Benzaldehyds wurden bei 20°C, diejenigen des Zyklohexanons bei 45°C gemessen.

daß ein größeres Dipolmoment über eine geringe Verminderung der Polarisierbarkeit überwiegen kann.

Bisher betrachteten wir die Löslichkeit eines einzigen Gases in verschiedenen Lösungsmitteln. Der Vergleich der Löslichkeit verschiedener Edelgase in einem und demselben Lösungsmittel führt, wie aus Tabelle 8 ersichtlich, zu der Folgerung, daß die Löslichkeit hier ebenfalls mit dem Anwachsen der Polarisierbarkeit des Edelgases steigt.

Tabelle 8
Löslichkeit der Edelgase

Gas	Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{24}$	Löslichkeit in Wasser (0°)	Löslichkeit in Methylalkoh. (0°)	Löslichkeit in Äthylalkoh. (0°)	Löslichkeit in Aceton (0°)	Löslichkeit in Benzol (7°)
		$\frac{n}{n + n_L} \cdot 10^4$				
Helium	0,202	0,177	0,458	0,599	0,684	0,507
Neon	0,392	0,174	0,657	0,857	1,15	0,801
Argon	1,629	0,414	4,76	6,54	8,09	7,81
Krypton ¹⁾ . . .	2,460	0,888	—	—	—	—
Xenon ¹⁾	4,000	1,94	—	—	—	—
Niton	5,419	4,14	132,7	211,2	254,9	638,1

Diskussion der Ergebnisse

Bei Betrachtung der experimentellen Ergebnisse über die Löslichkeit der Edelgase fällt der Umstand besonders auf, daß im Gegensatz zu den Forderungen der elektrostatischen Theorie das Dipolmoment offenbar eine untergeordnete Rolle spielt. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist die Löslichkeit²⁾ des Argons im unpolaren Benzol größer als in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol ($\mu \sim 1,7 \cdot 10^{-18}$); die Löslichkeit in Toluol ist größer als in Azeton ($\mu = 2,7 \cdot 10^{-18}$) und die Löslichkeit im unpolaren Pentan 163mal größer als in Wasser ($\mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$).

Andererseits weisen die Ergebnisse unserer Messungen für homologe Reihen der Alkohole und Ketone, und insbesondere die Löslichkeitsdaten verschiedener Edelgase in einem und demselben Lösungsmittel auf die große Bedeutung einer anderen Molekularkonstante hin — nämlich der Polarisierbarkeit. Diese Folgerung stimmt mit der Theorie der VAN DER WAALS'schen Kräfte von LONDON³⁾

¹⁾ A. V. ANTROPOFF, Z. Elektrochem. **25** (1919), 269.

²⁾ Hier und weiter unten ist dabei die Löslichkeit in Molenbrüchen gemeint.

³⁾ LONDON, Z. Physik **63** (1930), 245; Z. phys. Chem. **11** (1931), 222.

überein, der die Unzulänglichkeit elektrostatischer Vorstellungen zur Erklärung der Attraktionskräfte zwischen den Molekülen aufzeigte.

Neben der Wechselwirkung zwischen unbeweglichen oder polarisierbaren Ladungen spielt nach LONDON eine besondere Rolle die schnelle innere Bewegung der Elektronen in den Molekülen, wobei die gegenseitigen periodischen Störungen dieser schnellen Bewegungen zu Attraktionskräften zwischen zwei Molekülen führen, die den Hauptteil der VAN DER WAALS'schen Anziehung bilden. Der prinzipielle Unterschied dieser Kräfte gegenüber den homeopolaren und elektrostatischen besteht in ihrem universellen Charakter und ihrer Additivität, ähnlich wie bei der Gravitationskraft. Die Bestimmung des Potentials dieser Kräfte für nicht zu geringe Abstände ist nach LONDON aus der Dispersionskurve möglich. Für die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle M_1 und M_2 findet LONDON den angenäherten Ausdruck

$$\varphi = -\frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \frac{I_1 \cdot I_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

wo I_1 und I_2 Ionisierungspotentiale, α_1 und α_2 die Polarisierbarkeit beider Moleküle und R den Abstand ihrer Mittelpunkte bedeuten. Für zwei gleiche Moleküle erhalten wir demnach

$$\varphi = \frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{R^6}.$$

Die Energie ist proportional dem Quadrate der Polarisierbarkeit und unabhängig vom Dipolmoment. Bei Benutzung dieser Ausdrücke ist ihr angenäherter Charakter zu berücksichtigen [in Gleichung (1) ist insbesondere die Abstoßungsenergie, welche etwa 30—40% der Anziehungsenergie ausmacht, nicht in Betracht gezogen], sowie ihre Anwendbarkeit vorzugsweise für symmetrische Moleküle und nicht zu geringe Abstände zwischen ihren Mittelpunkten ($\alpha/R^3 < 0,1$).

Beim Versuch, quantitative Beziehungen über die Gaslöslichkeit aufzustellen, muß man offenbar nicht nur die Anziehungskräfte zwischen Gasmolekülen und denjenigen des Lösungsmittels in Betracht ziehen, sondern auch die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels. Die Übergangsenergie (A') eines Gasmoleküls aus dem Vakuum in die Flüssigkeit läßt sich demnach in zwei Größen zerlegen:

1. Die gegen die Kohäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen zu leistende Arbeit (A_1').

2. Die Anziehungsenergie zwischen dem Gasmolekül und den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen (A_2').

Daraus erhalten wir

$$A' = -A_1' + A_2'.$$

Bezeichnen wir den Radius des Gasmoleküls (das wir als Kugel auffassen) mit r , so ist die gegen die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit zu leistende Arbeit (zur Schaffung einer neuen Oberfläche $4\pi r^2$) in erster Annäherung,

$$4\pi r^2 \sigma,$$

wo σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedeutet.¹⁾ Da der Lösungsvorgang freiwillig verläuft, haben wir

$$A_2' > 4\pi r^2 \sigma.$$

Für Argon und Wasser finden wir für die Größe $4\pi r^2 \sigma N$ je nach dem gewählten Wert für den Radius des Argonatoms 3,3 kcal ($r_{Ar} = 1,57 \text{ \AA}$) bis 4,5 kcal ($r_{Ar} = 1,84 \text{ \AA}$). Für A_2 ist offenbar dieselbe Größenordnung zu erwarten. Es ist bemerkenswert, daß eine auf Grund der elektrostatischen Theorie (unter Berücksichtigung der gegenseitigen Polarisierung) ausgeführte Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen dem Argonatom und dem Wassermolekül keine richtige Größenordnung ergab. Mit Hilfe der Gleichung²⁾

$$\varphi = - \frac{2\alpha_x P^2 (R^6 - 12\alpha\alpha_x)}{3(R^6 - 4\alpha\alpha_x)^2},$$

wo P das Dipolmoment des Wassers, α_x und α die Polarisierbarkeiten des Argonatoms und des Wassermoleküls und R den Mittelpunktsabstand (Summe der Radien des Argonatoms und des Wassermoleküls) bedeuten, erhalten wir bei Umrechnung auf Grammolekül und kcal

$$A_2 \sim 0,1 \text{ kcal.}$$

Die elektrostatischen Kräfte allein reichen somit tatsächlich nicht aus. Man kommt auch nicht weiter, wenn man die Wechselwirkung zwischen dem Argonatom und mehreren Wassermolekülen heranzieht, denn die diametral gelagerten Wassermoleküle kompensieren gegenseitig die im Argonatom induzierten Dipolmomente. Ähnliche Resultate sind auch für andere Edelgase erhalten worden.

¹⁾ Vgl. z. B. FRUMKIN, REICHSTEIN u. KULVARSKAJA, Koll.-Ztschr. 40 (1926), 9.

²⁾ I. KASARNOWSKY, Journ. phys. Chem. (russ.) 1 (1) (1930), 93.

(Für Xenon ist z. B. $A_2 = 0,18$ kcal, wobei in diesem Falle die Größe $4\pi r^2 \sigma N$ noch bedeutend größer ist als im Falle des Argons.)

Zu nicht ganz befriedigenden Resultaten gelangte neulich auch BELL¹⁾ beim Versuch, die Übergangsenergie von Dipolmolekülen aus dem Vakuum in eine dielektrische Flüssigkeit zu berechnen, wobei analog dem Vorgang von BORN (bei der Berechnung der Hydrationsenergie von Gasionen) die Differenz der Dipolenergie im Vakuum und im gegebenen Dielektrikum herangezogen wurde.

Mehr oder weniger annehmbare Resultate konnten nur bei Molekülen mit großem Dipolmoment erhalten werden, wie zum Beispiel bei den Quecksilberhalogeniden, oder für solche mit sehr geringer Polarisierbarkeit, wie z. B. Wasser. Diese Methode ist selbstverständlich für unpolare Gase und Dämpfe nicht zu gebrauchen.

Betrachten wir unsere Daten über die Löslichkeit des Argons in homologen Reihen der Alkohole und Ketone unter Berücksichtigung der gegen die Kohäsionskräfte zu leistenden Arbeit (A_1), so sieht man, daß die Größe A_2 in diesen Reihen mit dem Molekulargewicht und folglich auch mit der Polarisierbarkeit steigt. Besonders interessant sind die Daten der Löslichkeit von verschiedenen Edelgasen in einem und demselben Lösungsmittel (Tabelle 8). Hier ist, trotz des starken Wachsens der Werte $4\pi r^2 \sigma$ beim Übergang von leichten Edelgasen zu schwereren ein starkes Steigen der Löslichkeit in der Richtung von Helium zu Xenon festzustellen. Auf diese Frage kommen wir noch in der nächsten Mitteilung zurück.

Es ist von Interesse, daß bei Anwendung der angenäherten Gleichung (1) von LONDON zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie des Argonatoms und des Wassermoleküls wir sofort die richtige Größenanordnung erhalten. Bei Verwendung der Werte:

$$I_{\text{Ar}} = 347 \text{ kcal}^2), I_{\text{H}_2\text{O}} = 304 \text{ kcal}^3), \alpha_{\text{Ar}} = 1,63 \cdot 10^{-24}, \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-24}, \\ R = 2,86 \cdot 10^{-8} \text{ (} r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,02 \text{ \AA, } r_{\text{Ar}} = 1,84 \text{ \AA)}$$

erhalten wir aus

$$A_2'' = \frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \frac{I_{\text{Ar}} \cdot I_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_{\text{Ar}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{Ar}} + I_{\text{H}_2\text{O}}},$$

für die Energie der Anziehungskräfte 1,1 kcal. Führt man als Korrek-

¹⁾ BELL, Journ. chem. Soc. (1931), 1371; (1932), 2905; Trans. Farad. Soc. **27** (1931), 797.

²⁾ HERTZ u. KLOPPERS, Z. Physik **31** (1925), 463.

³⁾ MACKAY, Phys. Rev. **24** (1924), 319.

tur für die Energie der Abstoßungskräfte $\sim 40\%$ von der Anziehungsenergie ein, so erhalten wir

$$A_2''_{\text{kor.}} = 0,65 \text{ kcal.}$$

Die entsprechende Berechnung für $r_{\text{Ar}} = 1,57 \text{ \AA}$ ergibt

$$A_2''_{\text{kor.}} = 1,19 \text{ kcal.}$$

Schließlich ist wegen der Additivität der Dispersionskräfte nicht nur die Wechselwirkung zwischen dem Argonatom und einem Wassermolekül, sondern auch mit allen in nächster Nähe befindlichen zu berücksichtigen. Nehmen wir die Anzahl dieser Moleküle (n) gleich 6, so erhalten wir ($r_{\text{Ar}} = 1,84 \text{ \AA}$)

$$A_2 = 3,9 \text{ kcal,}$$

und für $r_{\text{Ar}} = 1,57 \text{ \AA}$ wird

$$A_2 = 7,1 \text{ kcal.}$$

Setzen wir $n = 8$, so erhalten wir $A_2 = 5,2 \text{ kcal}$ ($r_{\text{Ar}} = 1,84 \text{ \AA}$) und entsprechend $9,4 \text{ kcal}$ ($r_{\text{Ar}} = 1,57 \text{ \AA}$). Diese Überschlagsrechnungen ergeben, wie wir sehen, die richtige Größenordnung für die Wechselwirkungsenergie. Die Theorie von LONDON erlaubt somit zum erstenmal, an die quantitative Berechnung der Übergangsenergie der unpolaren Moleküle aus Vakuum in Flüssigkeiten heranzutreten.

Es sind experimentelle Arbeiten über die Löslichkeit einer Reihe von Gasen in Angriff genommen worden, deren Ergebnisse entsprechende Berechnungen ermöglichen sollen.

Moskau, Karpow-Institut für physikalische Chemie. Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1933.

Das System Cadmiumnitrat-Salpetersäure-Wasser

Von A. SIEVERTS und W. PETZOLD

Mit 2 Figuren im Text

Bei unseren Untersuchungen der binären Systeme von Nitraten der Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser¹⁾ mußten die in nahezu allen Fällen kongruent schmelzenden Hydrate, die bei Zimmertemperatur aus gesättigten Lösungen auskristallisieren, entwässert werden, wenn die Gleichgewichte über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg bestimmt werden sollten. Die Entwässerung wurde damals unter vermindertem Druck bei erhöhter Temperatur vorgenommen.

Zu wasserärmeren Hydraten oder zu den wasserfreien Salzen gelangt man bei diesen Substanzen jedoch auch dadurch, daß man die Ausgangsmaterialien mit hochkonzentrierter Salpetersäure behandelt.

Im Falle des Cadmiumnitrates wurden im ternären System mit Wasser und Salpetersäure eine Anzahl Isothermen zwischen 0 und 50° festgelegt, die einen Überblick über die Sättigungsverhältnisse innerhalb dieses Temperaturbereiches vermitteln. Mit Hilfe des gegebenen Diagramms lassen sich leicht die Bedingungen finden, unter denen die einzelnen Hydrate und das wasserfreie Salz rein zu erhalten sind.

Bisher ist von dem System $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ nur die 20°-Isotherme durch G. MALQUORI²⁾ aufgenommen worden. Seine Werte stehen im Sättigungsbereich des Tetrahydrates mit unseren Messungen im Einklang. Bei höheren Säurekonzentrationen treten recht erhebliche Abweichungen auf. Verschiedene Punkte der Isotherme sind offenbar nicht in der richtigen Weise auf den zugehörigen Bodenkörper bezogen worden.

Das Cadmiumnitrat wurde durch Lösen von Cadmium „Kahlbaum“ in konzentrierter Salpetersäure in derselben Weise gewonnen, wie dies früher bereits beschrieben worden ist.³⁾ Auf die Entfernung

¹⁾ A. SIEVERTS u. W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 113; **212** (1933), 49, 233

²⁾ G. MALQUORI, Gaz. chim. Ital. **58** (1928), 206; Atti R. Accad. Lincei **67**, 146.

³⁾ A. SIEVERTS u. W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 49.

der überschüssigen Säure aus dem Salz konnte verzichtet werden. Ferner wurden 65%ige und 100%ige Salpetersäure zur Herstellung der Ansätze verwendet.

Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei der Untersuchung des Systems $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.¹⁾ Es wurden durchweg Ansätze von 20 g 6—8 Stunden gerührt.

Das Cadmium wurde aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch niedergeschlagen; der Gehalt an freier Salpetersäure wurde durch Titration mit n/10-Kalilauge (Methylrot als Indikator) ermittelt. Die Bodenkörperbestimmung wurde nach der SCHREINEMAKER'schen Restmethode vorgenommen.

Die Messungen

Z.	100 g Lösung enthalten			100 g Rest enthalten			Bodenkörper
	$\frac{\text{g}}{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$	$\frac{\text{g}}{\text{HNO}_3}$	$\frac{\text{g}}{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{g}}{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$	$\frac{\text{g}}{\text{HNO}_3}$	$\frac{\text{g}}{\text{H}_2\text{O}}$	
Isotherme bei 0°							
1	51,7	0,1	48,2	—	—	—	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2	50,3	1,85	47,85	55,4	1,1	43,5	"
3	48,9	3,75	47,35	54,2	1,9	43,9	"
4	48,7	4,3	47,0	54,85	2,35	42,8	"
5	47,38	6,52	46,10	61,5	2,8	35,7	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	47,30	6,55	46,15	56,9	3,2	39,9	"
7	47,35	6,53	46,12	59,9	2,8	37,3	"
8	51,5	3,2	45,3	72,2	0,5	27,3	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (metastabil)
9	48,9	5,3	45,8	72,9	0,7	26,4	"
10	46,1	7,4	46,5	59,7	4,1	36,2	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
11	38,8	13,6	47,6	71,3	1,9	26,8	"
12	31,4	20,3	48,3	71,25	2,2	26,55	"
13	24,2	27,2	48,6	54,5	11,5	34,0	"
14	13,2	40,5	46,3	65,05	7,25	27,7	"
15	8,0	49,15	42,85	67,8	6,3	25,8	"
16	7,65	49,7	42,65	66,6	7,0	26,4	"
17	7,25	51,3	41,45	—	—	—	"
18	6,1	54,5	39,4	67,1	6,65	26,25	"
19	4,9	59,5	35,6	67,9	6,1	26,0	"
20	4,9	59,9	35,2	66,35	8,0	25,65	"
21	4,4	62,9	32,7	66,0	8,3	25,7	"
22	4,4	65,75	29,85	65,35	9,65	25,0	"
23	5,4	69,3	25,3	69,8	5,25	24,95	"
24	5,8	69,8	24,4	69,2	5,9	24,9	"
25	7,2	69,9	22,9	63,15	13,5	23,35	"
26	8,75	69,6	21,65	67,05	12,15	20,80	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
27	8,3	70,35	21,35	73,0	12,0	15,0	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
28	6,9	72,5	20,6	75,55	7,8	16,65	"
29	6,1	74,8	19,1	77,6	8,1	14,3	"
30	5,75	75,4	18,85	75,8	9,95	14,25	"
31	4,75	77,55	17,7	46,3	39,65	14,05	"

¹⁾ A. SIEVERTS u. W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 27.

Nr.	100 g Lösung enthalten			100 g Rest enthalten			Bodenkörper
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ g	HNO_3 g	H_2O g	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ g	HNO_3 g	H_2O g	
Isotherme bei 0°							
32	7,05	75,4	17,55	77,55	15,8	6,65	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (metastabil)
33	5,05	77,5	17,5	51,05	39,4	9,55	"
34	2,7	81,25	16,05	86,9	8,4	4,7	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
35	0,95	87,2	11,85	80,5	15,2	4,3	"
36	0,4	88,0	11,6	72,6	20,2	7,2	"
37	0,01	96,5	3,49	49,0	47,6	3,4	"
Isotherme bei 15°							
1	46,9	10,1	43,0	—	—	—	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	35,6	20,7	43,7	—	—	—	"
3	20,6	37,0	42,4	54,6	14,65	30,75	"
4	11,9	50,8	37,3	—	—	—	"
5	9,35	59,2	31,45	66,3	9,0	24,7	"
6	9,3	61,7	29,0	66,2	9,25	24,55	"
7	10,6	63,7	25,7	66,4	9,35	24,25	"
8	12,3	63,75	23,95	66,8	9,95	23,25	"
9	17,5	60,6	21,9	74,9	7,45	17,65	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	17,5	60,6	21,9	74,4	4,4	21,2	"
11	16,8	61,4	21,8	77,3	7,9	14,8	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12	16,45	61,8	21,75	—	—	—	"
13	15,3	63,3	21,4	79,7	6,1	14,2	"
14	11,75	68,5	19,75	77,5	8,2	14,3	"
15	11,15	70,3	18,55	78,5	6,8	14,7	"
16	9,35	72,7	17,95	73,3	12,4	14,3	"
17	8,65	74,0	17,35	74,3	11,3	14,4	"
18	8,70	74,0	17,3	78,35	13,4	8,25	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
19	6,15	77,1	16,75	86,6	9,40	4,0	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
Isotherme bei 25°							
1	61,2	0,15	38,65	—	—	—	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	59,0	2,1	38,9	—	—	—	"
3	51,25	9,1	39,65	70,9	1,75	27,35	"
4	41,4	18,6	40,0	69,5	3,3	27,2	"
5	25,15	36,8	38,05	69,6	4,5	25,9	"
6	21,8	41,45	36,75	62,1	10,9	27,0	"
7	18,2	47,0	34,8	66,5	7,4	26,1	"
8	18,3	47,3	34,4	70,15	6,1	23,75	"
9	16,1	52,6	31,3	69,15	5,9	24,95	"
10	16,4	55,5	28,1	69,7	5,3	25,0	"
11	18,2	55,9	25,9	69,2	6,5	24,3	"
12	28,9	48,5	22,6	68,5	7,0	24,5	"
13	32,45	45,8	21,75	62,4	14,5	23,1	"
14	33,9	44,5	21,6	72,65	3,1	24,25	"
15	33,7	44,7	21,6	78,5	5,15	16,35	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16	33,95	44,6	21,45	78,6	4,45	17,95	"
17	30,1	48,6	21,3	82,2	3,35	14,45	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
18	29,6	49,2	21,2	81,25	3,1	15,65	"
19	24,4	55,0	20,6	76,8	8,25	14,95	"
20	17,5	63,2	19,3	77,2	8,3	14,5	"
21	15,0	67,5	17,5	69,0	16,0	15,0	"
22	15,1	67,7	17,2	67,0	21,3	11,7	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
23	32,9	49,6	17,5	84,1	6,4	9,5	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (metastabil)
24	16,4	65,6	18,0	70,5	22,4	7,1	"

N.	100 g Lösung enthalten			100 g Rest enthalten			Bodenkörper
	$\frac{g}{Cd(NO_3)_2}$	$\frac{g}{HNO_3}$	$\frac{g}{H_2O}$	$\frac{g}{Cd(NO_3)_2}$	$\frac{g}{HNO_3}$	$\frac{g}{H_2O}$	
Isotherme bei 25°							
25	9,3	72,9	17,8	67,35	25,35	7,3	$Cd(NO_3)_2$
26	4,05	80,15	15,8	82,7	12,1	5,2	"
27	0,95	86,2	12,85	73,05	22,05	4,9	"
28	0,08	92,0	7,92	82,6	11,7	5,7	"
Isotherme bei 35°							
1	48,65	15,7	35,65	68,45	4,40	27,15	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
2	38,6	26,95	34,45	70,6	4,25	25,15	"
3	30,5	39,05	30,45	64,3	10,1	25,6	"
4	30,1	41,0	28,9	58,9	15,35	25,75	"
5	33,25	40,65	26,10	64,55	11,15	24,3	"
6	46,6	31,2	22,2	67,15	9,75	23,1	"
7	55,65	23,65	20,7	65,3	13,15	21,55	"
8	61,3	18,8	19,9	70,25	7,95	21,8	"
9	61,35	18,9	19,75	68,5	9,75	21,75	"
10	61,55	16,85	19,6	69,35	9,45	21,2	"
11	64,9	15,85	19,25	74,05	6,65	19,3	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
12	65,1	16,25	18,65	73,7	5,7	20,6	"
13	64,4	16,45	19,15	75,9	7,55	16,55	$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
14	63,2	18,0	18,8	74,95	8,75	16,3	"
15	60,0	21,05	18,95	73,05	11,4	15,55	"
16	52,55	28,9	18,55	70,3	14,2	15,5	"
17	48,95	43,3	17,75	71,6	13,7	14,7	"
18	34,3	48,8	16,9	65,0	22,3	12,7	$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Cd(NO_3)_2$
19	34,28	48,8	16,92	66,05	22,3	11,65	"
Isotherme bei 45°							
1	61,5	6,85	31,65	—	—	—	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
2	57,1	12,1	30,8	—	—	—	"
3	52,95	19,9	27,15	—	—	—	"
4	58,3	17,9	23,8	—	—	—	"
5	66,3	12,3	21,4	—	—	—	"
6	79,3	3,2	17,5	82,55	1,45	16,0	$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
7	63,15	22,0	14,85	68,3	18,6	13,1	$Cd(NO_3)_2$
Isotherme bei 50°							
1	69,7	0,15	30,15	—	—	—	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
2	69,6	0,3	30,1	—	—	—	"
3	67,0	3,55	29,45	—	—	—	"
4	66,05	4,15	29,8	72,8	1,45	25,75	"
5	64,45	7,25	28,3	—	—	—	"
6	64,2	7,65	28,15	72,2	2,65	25,15	"
7	64,25	10,3	25,45	—	—	—	"
8	64,3	10,4	25,3	72,1	3,7	24,2	"
9	70,4	7,6	22,0	—	—	—	"
10	74,5	5,2	20,3	—	—	—	"
11	78,3	2,7	19,0	—	—	—	"
12	82,2	0,1	17,7	—	—	—	"
13	82,1	0,1	17,8	—	—	—	"
14	82,3	0,1	17,6	—	—	—	$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
15	82,5	0,1	17,4	—	—	—	"
16	80,7	3,55	15,75	85,75	1,45	12,8	"
17	79,75	5,55	14,7	83,0	3,1	13,9	"

Nr.	100 g Lösung enthalten			100 g Rest enthalten			Bodenkörper
	$\frac{\text{g}}{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$	$\frac{\text{g}}{\text{HNO}_3}$	$\frac{\text{g}}{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{g}}{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$	$\frac{\text{g}}{\text{HNO}_3}$	$\frac{\text{g}}{\text{H}_2\text{O}}$	
Isotherme bei 50°							
18	77,9	7,95	14,15	85,6	5,05	9,35	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
19	75,25	10,7	14,05	76,0	9,95	14,05	„
20	64,7	20,4	14,9	73,4	15,1	11,5	„
21	51,4	32,85	15,75	75,45	16,5	8,05	„
22	45,05	39,1	15,85	87,5	6,55	5,95	„
23	31,0	52,65	16,35	54,0	34,5	11,5	„
24	16,3	67,6	16,1	48,25	41,5	10,25	„
25	5,45	79,9	14,65	50,3	41,85	7,85	„
26	3,65	81,9	14,45	31,3	58,75	9,95	„
27	0,3	91,1	8,6	38,7	55,85	5,45	„

In Fig. 1 sind die Isothermen in Dreieckskoordinaten gezeichnet, wobei die Zusammensetzungen der Lösungen und der Bodenkörper in Gewichtsprozenten eingetragen sind. Fig. 2 bringt eine anschaulich

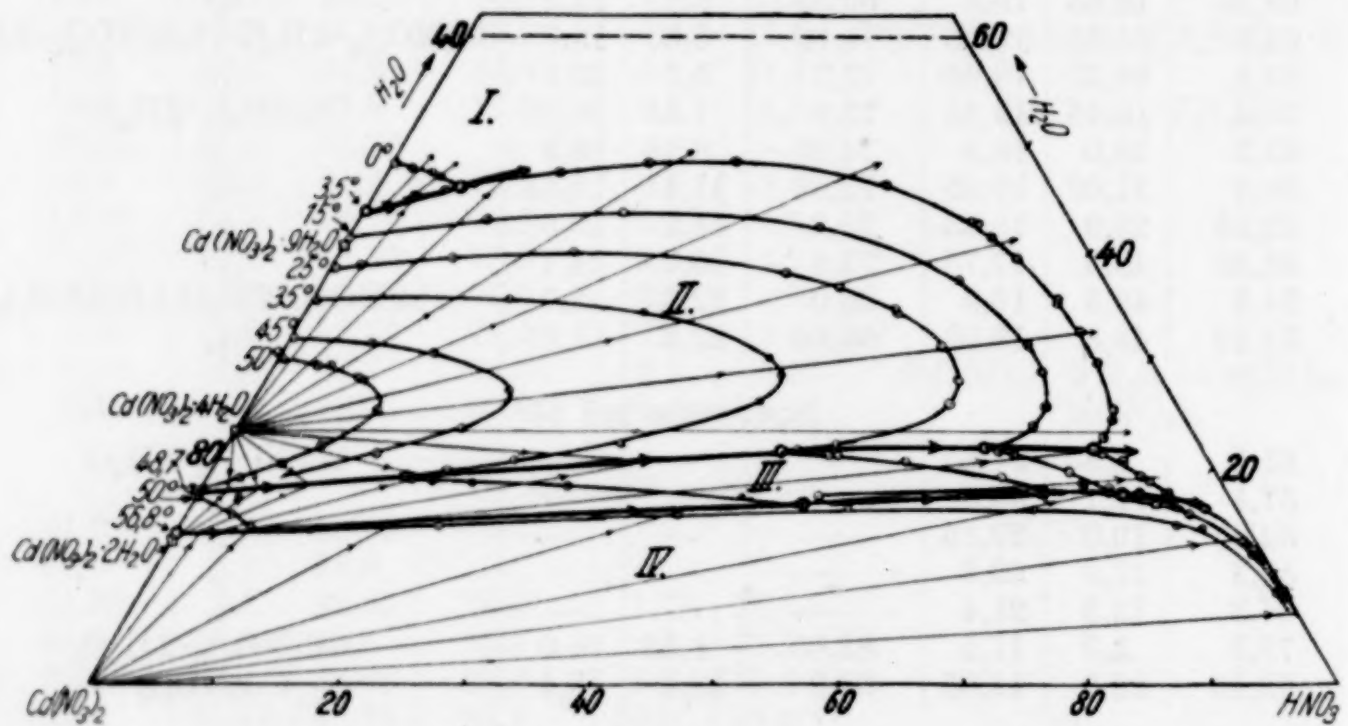


Fig. 1

räumliche Darstellung der Sättigungsverhältnisse. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind hier in den von E. JÄNECKE¹⁾ eingeführten (x-N)-Koordinaten gezeichnet. Auf der dritten Koordinate ist die Temperatur aufgetragen.

Die Messungen ergeben:

1. Innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls von 0—50° sind folgende Dreiphasengebiete zu unterscheiden (vgl. die Bezifferung in den Figuren):

¹⁾ E. JÄNECKE, Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre, Halle 1908, S. 60.

- I. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — Lösung — Dampf
- II. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — Lösung — Dampf
- III. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — Lösung — Dampf
- IV. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — Lösung — Dampf.

2. Unterhalb von 0° sind noch weitere 4 Dreiphasenfelder anzunehmen:

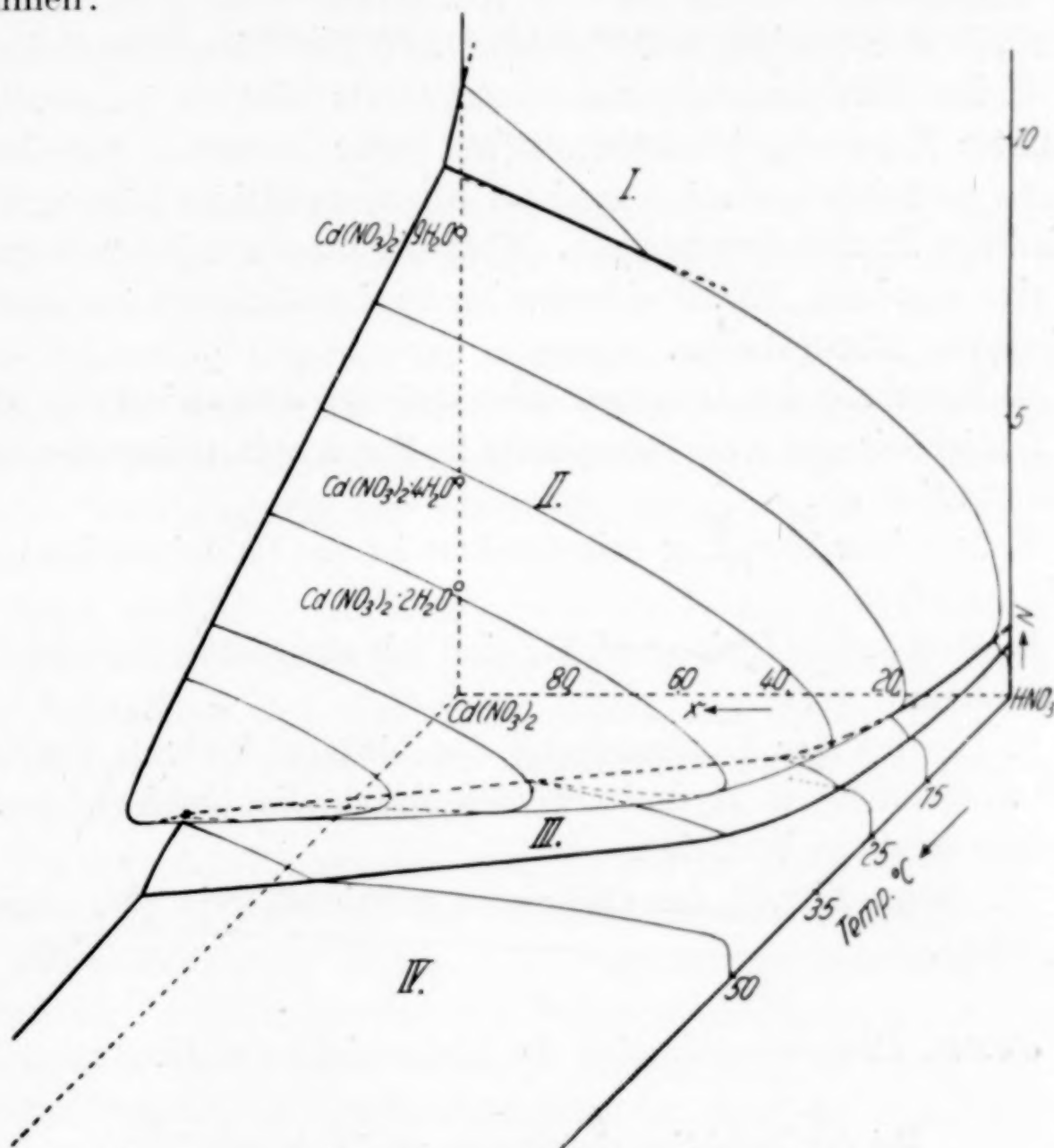


Fig. 2. x/N nach JÄNECKE

- I. Eis — Lösung — Dampf
- II. $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — Lösung — Dampf
- III. $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — Lösung — Dampf
- IV. HNO_3 — Lösung — Dampf¹⁾

3. Die Vierphasenlinien schneiden sich zwischen 0 und 50° nicht. Sämtliche ternären eutektischen Punkte und Umwandlungspunkte liegen unterhalb 0° .

¹⁾ Über das Randsystem $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ vgl. F. W. KÜSTER u. R. KREMAN, Z. anorg. Chem. **41** (1904), 1.

4. Die Vierphasenlinie Cadmiumnitrat-Tetrahydrat — Dihydrat — Lösung — Dampf ist eine eutektische Linie. Die beiden Vierphasenlinien Enneahydrat — Tetrahydrat — Lösung — Dampf und Dihydrat — Anhydrid — Lösung — Dampf sind Umwandlungs- (peritektische) Linien. Die Pfeile in Fig. 1 geben die Richtungen des Kristallisationsverlaufes bei Abkühlung gesättigter Lösungen innerhalb der Dreiphasenfelder und auf den Vierphasenlinien an.

5. Im Sättigungsfeld des Tetrahydrats gibt es innerhalb bestimmter Konzentrationsintervalle auf jeder Isotherme für eine gegebene Säurekonzentration zwei an Nitrat gesättigte Lösungen verschiedener Zusammensetzungen. Ebenso gibt es auf jeder Isotherme für eine gegebene Nitratkonzentration zwei gesättigte Lösungen verschiedenen Säuregehaltes.

6. Innerhalb des Dihydratfeldes und des Anhydridfeldes nimmt die Löslichkeit des Cadmiumnitrats isotherm mit steigender Säurekonzentration ab.

7. In reiner 100%iger Salpetersäure ist das Cadmiumnitrat praktisch unlöslich.

8. Metastabile Gleichgewichte sind mit sämtlichen Bodenkörpern zu erhalten.

9. Die bei der Untersuchung des binären Systems $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ aufgefundenen Hydrate werden durch die Untersuchung des ternären Systems bestätigt.

10. Saure Nitrate des Cadmiums existieren, wie vorauszusehen war, nicht.

Jena, Chemisches Institut der Universität, den 15. August 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1933.

Die photographische Entwicklung von Gleitlinien auf deformierten Silberchloridkristallen

Von G. TAMMANN und G. BANDEL.

Mit 4 Figuren im Text

Ein entwickelbares Bild kann man auf der photographischen Platte nicht nur durch Einwirkung von Licht, sondern auch durch mechanische Beanspruchung hervorrufen. Es genügt, auf ihr mit einem stumpfen Glasstab zu schreiben und dann zur Sichtbarmachung der Schrift die Platte in das Entwicklerbad zu bringen. Auch der bekannte „Druckschleier“ hat seinen Grund in einer mechanischen Beanspruchung der Silberbromidkörner in der lichtempfindlichen Schicht.

Biegt man eine Gußlamelle von Silberchlorid, so verschieben sich Teile der Kristallite gegeneinander. Auf der planen Oberfläche eines Kristalliten der Gußlamelle bilden sich daher Treppen, die Gleitlinien. Diese werden beim Entwickeln stärker geschwärzt als der übrige Teil der Oberfläche.

Bei der Entwicklung hat man darauf zu achten, daß der Entwickler nicht zu stark auf das Silberchloridplättchen einwirkt. Auf die Entwicklerlösung (etwa 1:7 verdünntes Agfa Metol-Hydrochinon) legt man vorsichtig das Silberchloridplättchen, so daß es auf ihr schwimmt. Diese einseitige Entwicklung ist nötig, um eine bequeme mikroskopische Beobachtung bei durchscheinendem Licht zu ermöglichen. Nach 1,5 Min. nimmt man das Plättchen aus dem Entwicklerbad und spült es 20 Min. in fließendem Wasser.

Fig. 1 gibt bei 200 facher Vergrößerung die Photographie einer nicht verbogenen Gußlamelle von Silberbromid nach dem angegebenen Entwicklungsverfahren wieder. Bei dem Reduktionsvorgang der Entwicklung entstehen an einzelnen Stellen der Oberfläche Schwärzungsflecke aus Silber, die bei Silberbromid nach 1,5 Min. etwa 15μ groß werden können (bei Silberchlorid $0,5\text{--}2\mu$). Die Häufigkeit der Schwärzungsflecke auf den einzelnen Kristalliten ist sehr verschieden. Auf den stärker geschwärzten Kristalliten haben die Schwärzungsflecke kleinere Durchmesser als auf den weniger geschwärzten. Die Form der Schwärzungsflecke kann abgerundet

oder sechseckig sein. Sechsecke aus Silber sind auch beobachtet worden bei der physikalischen Entwicklung von kolloidalem Silber in Gelatineschichten von A. ARENS und J. EGGERT.¹⁾

Fig. 2 gibt die Photographie einer verbogenen und dann entwickelten Gußlamelle aus Silberchlorid wieder. Auch hier sind die einzelnen Kristallite sehr verschieden stark geschwärzt. Auf den nicht zu stark geschwärzten erkennt man bis zu drei schwarze, schwach gekrümmte Linienscharen. Deutlicher sind diese geschwärzten Linienscharen, die den Gleitlinien entsprechen, auf Fig. 3 zu erkennen, welche einer 200 fachen Vergrößerung des unteren Kristallits der Fig. 2 entspricht. Es entstehen also an den Gleitlinien der verbogenen Gußlamellen Schwärzungen. In einzelnen Fällen, bei nicht zu starker Entwicklung, ist zu erkennen, daß die schwarzen Linien aus aufeinanderfolgenden Schwärzungsflecken bestehen. Die Breite der geschwärzten Streifen an den Gleitlinien beträgt $0,5-2\mu$. Sie ist also gleich dem Durchmesser der Schwärzungsflecke auf den nicht verbogenen Gußlamellen.

Man könnte der Ansicht sein, daß die Entwicklerflüssigkeit kapillar zwischen die beiden Gleitebenen eindringt und daher in den Spalten die Entwicklungsflüssigkeit länger und stärker einwirkt als auf die noch plane Oberfläche der Kristallite. Bei mikroskopischer Beobachtung des 1,5 Min. währenden Entwicklungsvorganges konnte aber festgestellt werden, daß die Schwärzung sofort und nicht erst beim Wässern eintritt. Auch nach dem Abätzen der Oberfläche mit einer Lösung von Fixiersalz entstehen beim Entwickeln wieder schwarze Punktstreifen an den Gleitlinien. Durch dieses Abätzen werden auf der Oberfläche die Kanten und Treppen der Gleitlinien abgetragen, und doch entstehen beim Entwickeln die Schwärzungen wieder an den nunmehr unsichtbar gewordenen Gleitlinien.

Man könnte der Meinung sein, daß die Schwärzungen an den Gleitlinien dadurch hervorgerufen werden, daß die Silberchloridmoleküle an den Gleitebenen reaktionsfähiger werden. Das scheint aber nicht der Fall zu sein. Denn erstens entstehen die Schwärzungen an den Gleitlinien auch auf Silberchloridplättchen, die nach dem Verbiegen 2 Stunden lang auf $250-350^{\circ}$ erhitzt worden waren, während die Erholung der Dichte, der Härte und des elektrischen Widerstandes von der Kaltbearbeitung sich schon bei $125-200^{\circ}$ vollziehen.²⁾ Zweitens wäre, wenn es sich um eine Erhöhung der

¹⁾ A. ARENS u. J. EGGERT, Z.-Elektrochem. **35** (1929), 728.

²⁾ G. TAMMANN, Naturwiss. **20** (1932), 958.

Reaktionsfähigkeit der Silberchloridmoleküle durch den Gleitvorgang handelte, zu erwarten, daß die Schwärzung mit wachsendem Kaltbearbeitungsgrade zunehmen sollte. Das ist aber nicht der Fall.

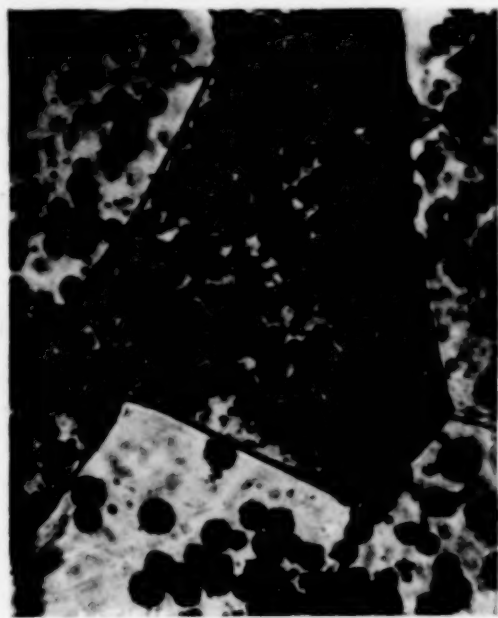


Fig. 1 200×
AgBr-Gußlamelle, nicht verbogen



Fig. 2 60×
Geschwärzte Gleitlinien auf einer verbogenen AgCl-Gußlamelle



Fig. 3 200×
Geschwärzte Gleitlinien auf einer verbogenen AgCl-Gußlamelle



Fig. 4 240×
Dendritenförmige Anordnung der Schwärzungen auf einer AgCl-Gußlamelle

Denn bei einem Walzgrade von 70% ist die Schwärzung eines Silberchloridplättchens nur unerheblich stärker als die einer nur schwach verbogenen Gußlamelle.

Wahrscheinlicher erscheint folgende Deutung der Entstehung der Schwärzung. Das geschmolzene Silberchlorid enthält unbekannte

Beimengungen, welche den Entwicklungsvorgang, die Entstehung der Schwärzung, beschleunigen. Das geht aus folgender Beobachtung hervor. In den Gußlamellen findet man des öfteren einzelne Kristallite, in denen eine dendritische Struktur deutlich hervortritt. Die zuerst ausgeschiedenen Dendritenäste werden durch den Entwickler nicht geschwärzt, während die zwischen die Dendritenäste gedrängten Beimengungen Schwärzungen erzeugen (Fig. 4).

Es ist bekannt, daß Ausscheidungen aus einem übersättigten Mischkristall bevorzugt an den Gleitebenen stattfinden.¹⁾

Wenn die Ausscheidung der Beimengungen, an denen die Gußlamelle aus Silberchlorid übersättigt ist, schon bei 20° an den Gleitebenen bevorzugt eintritt und die ausgeschiedenen Beimengungen den Entwicklungsvorgang beschleunigen, so wäre die Schwärzung an den Gleitlinien verständlich.

Die Annahme, daß die Ausscheidungen, welche die Schwärzung beschleunigen, aus Silber bestehen, das im flüssigen Silberchlorid gelöst war, scheint hier nicht zuzutreffen. Denn leitet man durch das flüssige Silberchlorid 3 Stunden lang einen trockenen Chlorstrom, der überschüssiges Silber vollkommen entfernen sollte²⁾, so entstehen in den Gußlamellen aus einer solchen Schmelze nach dem Verbiegen wiederum Schwärzungen an den Gleitlinien. Die Schwärzung nicht deformierter Gußlamellen aus mit Chlor behandelten Schmelzen hat ebenfalls nicht abgenommen, selbst die dendritenförmige Anordnung der Schwärzung wie in Fig. 4 tritt wieder auf. Es sind also andere Beimengungen und nicht Silber, welche nach der Ausscheidung auf den Gleitebenen die Schwärzung verursachen.

Beim Silberbromid, das im Verhältnis zum Silberchlorid sehr spröde ist, war die Schwärzung auf den Gleitlinien nicht so regelmäßig ausgebildet. Zusammenhängende Schwärzungstreifen treten auf den Gleitlinien selten auf, wohl aber eine geradlinige Anordnung von Schwärzungsflecken auf ihnen.

¹⁾ W. KÖSTER, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1928), 553 u. 649.

²⁾ R. LORENZ u. W. EITEL, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 57.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1933.

Die isotherme Kristallisation oder Umwandlung gegebener Massen in Abhängigkeit von der Zeit

Von G. TAMMANN

Mit 6 Figuren im Text

Der Elementarvorgang bei der Kristallisation oder bei polymorphen Umwandlungen ist die Bildung von Kristallisations- oder Umwandlungszentren, von denen aus die Kristallisation oder Umwandlung sich in der Masse ausbreitet. Diese Geschwindigkeiten wachsen mit der Unterkühlung zuerst an. Bei der isothermen Kristallisation oder Umwandlung sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Die Zentren bilden sich nur an der Oberfläche der Schmelze, wie beim Gießen von Metallen in Formen, deren Temperatur unter der des Schmelzpunktes der kristallisierenden Masse liegt. Wenn diese Temperaturdifferenz hinreichend groß ist, so bilden sich die Zentren nur an der Formwand, und von ihnen aus wachsen Kristallfäden in die Schmelze. Da ihre Enden sich mit stationärer Geschwindigkeit in die Schmelze bewegen, so wächst die kristallisierte Menge zuerst proportional der Zeit, darauf verringert sich die Fläche durch die Enden der Kristallfäden, und da die Geschwindigkeit bei ihrer Verschiebung in die Schmelze noch stationär ist, so nimmt die Menge des in der Zeiteinheit Kristallisierenden ab. Diese Abnahme wächst mit der Zeit an. Es wird also eine Kurve von der Form der Fig. 1 die Abhängigkeit der kristallisierten Menge von der Zeit wiedergegeben, wenn die Enden der Kristallfäden sich in der Mitte des Gußstückes treffen, die Transkristallisation also durch das ganze Stück geht.

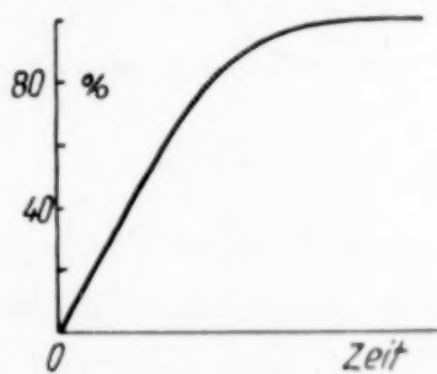


Fig. 1

Auch bei polymorphen Umwandlungen kann ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden. Die Bedingung ist dieselbe wie für die Kristallisation, und diese Bedingung ist erfüllt, wenn man die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel unter einer

Mischung von CS_2 und Terpentinöl vor sich gehen läßt. Dann bilden sich an der Oberfläche des monoklinen Stückes zahlreiche Umwandlungszentren¹⁾, von denen aus die Umwandlungsgrenze sich mit stationärer Geschwindigkeit in das Stück vorschiebt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung wird um so größer sein, je kleiner die Stücke sind, und ihre Verzögerung wird mit abnehmender Stückgröße wachsen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung von weißem in graues Zinn. Die Umwandlungszentren bilden sich fast ausschließlich an der Oberfläche des weißen Zinns unter einer Pinksalzlösung, daher ist die Volumenverkleinerung, welche diese Umwandlung begleitet, anfänglich proportional der Zeit.²⁾

2. Ganz anders wird der Verlauf der Umwandlung sein, wenn sich in der betreffenden Masse regellos verteilte Zentren bilden.

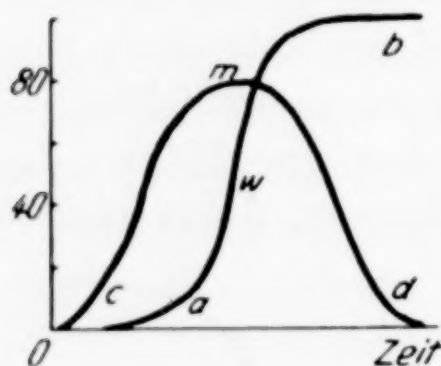


Fig. 2

Von diesen aus soll die Umwandlung mit stationärer Geschwindigkeit vor sich gehen. Es wird also die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge zuerst gering sein, dann aber stark anwachsen, da die Oberfläche der wachsenden umgewandelten Mengen stark anwächst. In einem weiteren Stadium des Umwandlungsvorganges beginnen die umgewandelten Teile sich zu berühren, was zu einer starken Verringerung der Umwandlungsgeschwindigkeit führt. Die umgewandelte Menge in Abhängigkeit von der Zeit wird also durch eine S-förmig gebogene Kurve wiedergegeben (Fig. 2)! Die Differentialkurve cmd der Kurve awb gibt die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Zeit wieder. Ihr Maximum m liegt bei einer Zeit, bei der sich der Wendepunkt w auf der Kurve awb befindet.

W. FRAENKEL hat zuerst diese Form der Mengen-Zeitisothermen abgeleitet und mit Beispielen belegt.³⁾

3. Die Ableitung des anfänglichen Umwandungsverlaufes. In dem Volumen V_a eines Stoffes entstehen bei der Unterkühlung Δt in einer Sekunde spontan n -Umwandlungszentren, welche sich zu Kugeln vergrößern mit einer linearen Ge-

¹⁾ W. FRAENKEL u. W. GOEZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 45.

²⁾ E. COHEN u. C. VAN EIJK, Z. phys. Chem. **30** (1899), 616.

³⁾ W. FRAENKEL u. W. GOEZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 45.

geschwindigkeit von r -Millimetern in der Sekunde. Welches Volumen V_z ist dann nach z -Sekunden umgewandelt?

Die Umwandlungswärme sei zu vernachlässigen, damit der Vorgang sich isotherm vollziehen kann. Solange das Volumen des Umgewandelten klein ist gegen das Gesamtvolumen V_a , entstehen in aufeinanderfolgenden Sekunden dieselben Zahlen n von Zentren. Nach einer Sekunde hat ein Zentrum das Volumen $\frac{4}{3} r^3 \pi$, da aber während der Sekunde nur die zuerst entstehenden dieses Volumen erreichen, die zuletzt entstehenden das Volumen Null haben, so ist statt r $r/2$ zu setzen. In einer Sekunde kristallisiert also um ein Zentrum im Mittel $\frac{\pi}{6} r^3$. Ferner hat man zu unterscheiden die Volumen der in der ersten Sekunde entstandenen Zentren zu verschiedenen Zeiten von denen der in der zweiten, dritten usw. Sekunde entstandenen. Dementsprechend ergibt sich für verschiedene Zeiten folgende Aufstellung der in der ersten, zweiten usw. Sekunde entstandenen Kernvolumen.

Nach Sekunden	Volumen der in der 1. Sekunde entstandenen Zentren	Volumen der in der 2. Sekunde entstandenen Zentren	Volumen der in der 3. Sekunde entstandenen Zentren
1	$n \frac{\pi}{6} 1 r^3$	0	0
2	$n \frac{\pi}{6} 8 r^3$	$n \frac{\pi}{6} 1 r^3$	0
3	$n \frac{\pi}{6} 27 r^3$	$n \frac{\pi}{6} 8 r^3$	$n \frac{\pi}{6} 1 r^3$
4	$n \frac{\pi}{6} 64 r^3$	$n \frac{\pi}{6} 27 r^3$	$n \frac{\pi}{6} 8 r^3$
z	$n \frac{\pi}{6} z^3 r^3$	$n \frac{\pi}{6} (z-1)^3 r^3$	$n \frac{\pi}{6} (z-2)^3 r^3$

Die Volumensumme der nach z -Sekunden vorhandenen Kerne ist gleich dem kristallisierten Volumen V_z .

$$V_z = n \frac{\pi}{6} r^3 (z^3 + (z-1)^3 + (z-2)^3 + \dots + (z-z)^3).$$

Die Summe der Klammer ist gleich

$$\frac{z^2(z+1)^2}{4}.$$

Das unter den angegebenen Bedingungen umgewandelte Volumen wächst also proportional der vierten Potenz der Sekundenzahlen an.

Mit abnehmendem Volumen des noch nicht umgewandelten Stoffes sinkt die Zahl n der in aufeinanderfolgenden Sekunden ent-

stehenden Zentren, wodurch der Zuwachs des umgewandelten Volumens zuerst wenig, dann stärker verringert wird.

Die große Verringerung dieses Zuwachses tritt aber erst ein, wenn ein Teil der Kugeln sich zu berühren beginnt.

Die Umwandlung beginnt mit einem beschleunigten Anstieg des umgewandelten Volumens V_z mit der Zeit, diesem Anstieg folgt ein mit wachsender Zeit stark verminderter. Die Kurve $V_z = f(z)$ hat also einen Wendepunkt, der ungefähr bei der Zeit der ersten Kugelberührungen liegt.

4. Beispiele für den Verlauf der Umwandlung, wenn in dem sich umwandelnden Stoff Umwandlungszentren bei tieferer Temperatur erzeugt werden, und dann bei erhöhter Temperatur die Umwandlung verfolgt wird.

Erzeugt man in monoklinem Schwefel zuerst durch Abkühlen auf -20° während 20 Minuten Umwandlungszentren, da zwischen 92 und 20° nur sehr wenige entstehen, bringt dann das Dilatometer, das Luft enthält, auf 32° , und mißt die Volumenverkleinerung bei der Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel, so ergeben sich für die umgewandelte Menge in Abhängigkeit von der Zeit S-förmige Kurven, deren Wendepunkte bei etwa $0,5$ der umgewandelten Menge und $1,25$ Stunden liegen. Diese Kurven sind nicht streng reproduzierbar, weil die Zahl der bei -20° entstehenden Zentren schwankt.

Auch die umgekehrte Umwandlung zeigte den beschriebenen Verlauf, wenn man rhombische Kristalle im Luftdilatometer auf 105° erhitzte. Dann bildeten sich zuerst in den Kristallen eine geringe Zahl von Umwandlungszentren, die mit der Zeit wuchs. Die Umwandlungsgeschwindigkeit stieg mit der Zeit schnell an, ging durch ein Maximum und fiel nach Umwandlung etwa der halben Menge nach etwa einer Stunde ab.¹⁾

Auch die Umwandlung der unter 32° beständigen Form des NH_4NO_3 in die über 32° beständige vollzieht sich isotherm bei 34° auf einer S-förmigen Kurve, welche die umgewandelten Mengen in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt. Bringt man die unter 32° beständige Form im Dilatometer auf 34° , so entstehen im gekörnten Salz Zentren, von denen aus die Umwandlung vor sich geht. Auch die umgekehrte Umwandlung vollzieht sich bei 28° auf einer S-förmigen Kurve. Auf beiden Kurven liegt der Wendepunkt bei

¹⁾ W. FRAENKEL u. W. GOEZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 57.

etwa der halben umgewandelten Menge, und seine Zeiten betragen 50—60 Minuten.¹⁾

Die Kristallart Al_2Zn_3 zerfällt bei 256° unter Volumenverkleinerung in einen Zn-reichen Mischkristall (0,5% Al) und einen Al-reichen (83% Al). Durch Abschrecken kleiner Stücke in Eiswasser läßt sich dieser Zerfall unterdrücken. Bei 20° wird die Umwandlung wieder merklich. Durch Längenmessungen mit dem Interferometer konnte die umgewandelte Menge in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Auch sie ändert sich auf einer S-förmigen Kurve.²⁾

5. Die Entstehung von Perlit in Ni- oder Mn-haltigem Austenit. E. C. BAIN³⁾ fügte zu einem Stahl, der 0,55% C enthielt, wechselnde Mengen von Ni und Mn und bestimmte mikroskopisch die Menge des in Perlit zerfallenen Austenits in Abhängigkeit von der Zeit, nachdem die Stähle

von 1100° auf die Versuchstemperatur von 315° abgeschreckt worden waren. In Fig. 3 sind die zerfallenen Prozente Austenit in Abhängigkeit von der Zeit in logarithmischem Maßstab für verschiedene Ni-Gehalte der

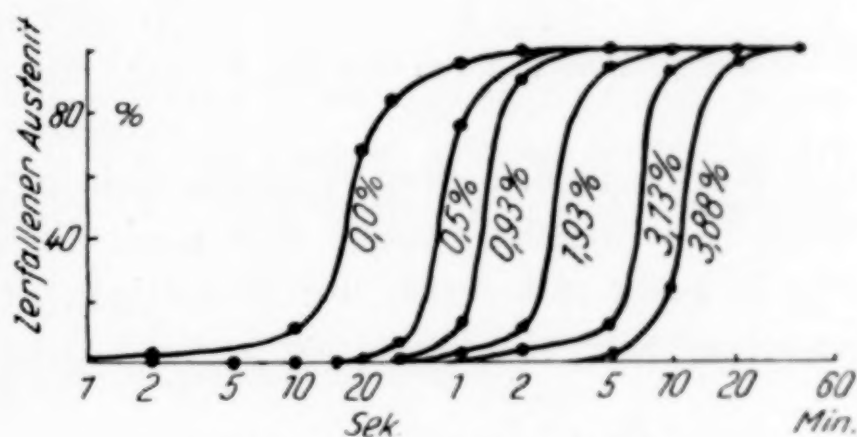


Fig. 3. Einfluß des Nickels auf den Austenitzerfall bei 315°

Stähle angegeben. Die Kurven haben alle einen Wendepunkt bei 50% zerfallenem Austenit, aber bei verschiedenen Zeiten Z_w . Wenn für einen beliebigen, aber ein und denselben Umsatz von Austenit für verschiedene Ni-Gehalte die Zeiten Z_1, Z_2, Z_3 sich verhalten wie die Wendepunktzeiten Z_{w1}, Z_{w2}, Z_{w3} , wenn also

$$Z_1 : Z_2 : Z_3 = Z_{w1} : Z_{w2} : Z_{w3}$$

gilt, dann müssen nach Division der Zeiten Z_1, Z_2, Z_3 durch die der Wendepunkte die umgesetzten Austenitmengen in Abhängigkeit von dem Quotienten Z/Z_w für verschiedene Ni-Gehalte auf derselben Kurve liegen. In Fig. 4 ist diese Transformation ausgeführt, und die zerfallenen Austenitmengen sind in Abhängigkeit von dem Verhältnis Z/Z_w dargestellt. Man sieht, daß für verschiedene Ni-Gehalte die zerfallenen Austenitmengen auf ein und derselben Kurve liegen.

¹⁾ A. SIEVERTS, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 60.

²⁾ W. FRAENKEL u. E. WACHSMUTH, Z. Metallkunde 22 (1930), 162.

³⁾ E. C. BAIN, Arch. Eisenhüttenw. 7 (1933), 41.

Diese Beziehung deutet darauf hin, daß der Austenitzerfall in Stählen mit verschiedenem Ni-Gehalt in ähnlicher Weise vor sich geht, so daß zu den Zeiten der Wendepunkte der geometrische Zustand in verschiedenen Ni-haltigen Stählen derselbe ist, d. h. bei den Zeiten der Wendepunkte befinden sich in den Stählen regellos

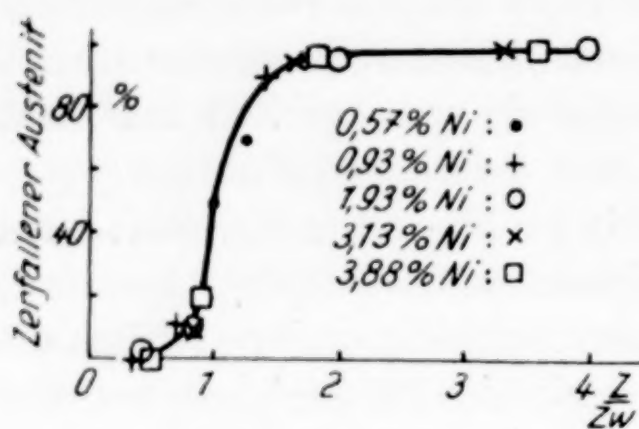


Fig. 4

Transformierte Kurven der Fig. 3

verteilte Perlitprovinzen in gleicher Anzahl in der Volumeneinheit und für jede Perlitprovinz in einem Stahl bestimmten Ni-Gehaltes findet sich in einem Stahl anderen Ni-Gehaltes eine Zerfallsprovinz derselben Größe.

In einem C-Stahl, der kein Ni enthält, ist die Perlitbildung nach 20 Sekunden über die Hälfte vorgeschritten. Hierbei entwickelt sich Wärme, so daß dieser Vorgang nicht gut isotherm geleitet werden kann. Aus diesem Grunde fällt auch die transformierte Kurve für 0% Ni nicht mit denen der Ni-haltigen Stähle, bei denen die Umwandlung sehr viel langsamer vor sich geht, zusammen, sondern bei

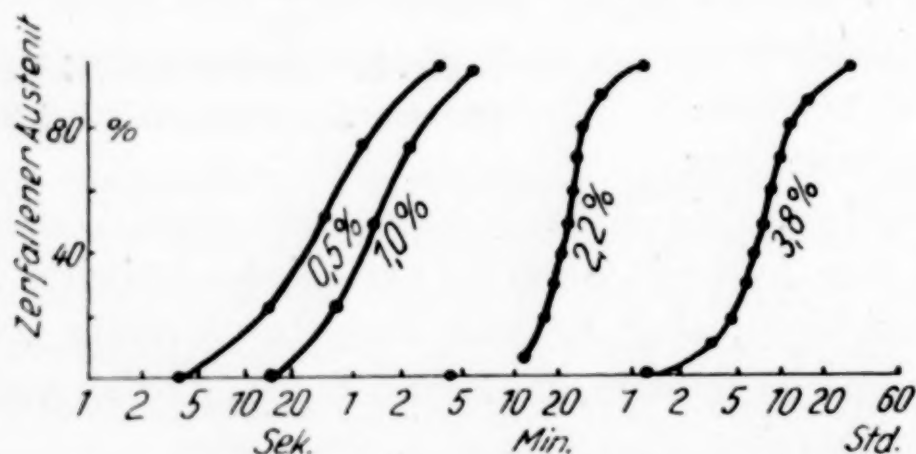


Fig. 5. Einfluß des Mangans auf den Austenitzerfall bei 315°

kleinen Zeiten sind die im Stahl mit 0% Ni umgesetzten Mengen zu groß und bei großen zu klein.

So wie der Ni-Gehalt die Zahl der Umwandlungszentren und die lineare Geschwindigkeit der Umwandlung verringert, so wirken auch Mn-Zusätze zu dem 0,55% C-Stahl. In Fig. 5 sind die bei 315° zerfallenen Austenitmengen für verschiedene Mn-Gehalte in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Dividiert man die Zeitordinaten der Kurven für 2,2 und 3,8% Mn durch die Wendepunktszeiten der betreffenden Kurven, so fallen die entsprechenden umgesetzten

Mengen in Abhängigkeit von dem Quotienten Z/Z_w zusammen, wie aus Fig. 6 zu ersehen.

Bei kleinen Mn-Gehalten treten aber ähnliche Abweichungen nach Transformation der Kurven auf wie beim Ni-freien C-Stahl, die ebenfalls auf eine merkliche Temperatursteigerung infolge der Umwandlung zurückzuführen sind.

Für die Zeit der Wendepunkte in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt x^0_0 gilt die Gleichung: $Z_w = 28 \cdot e^{0.815x}$ und vom Mn-Gehalt die Gleichung: $Z_w = 15 \cdot e^{2x}$. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann für vorgelegte Ni- oder Mn-Gehalte die Zeit der Wendepunkte berechnet werden.

Wenn für einen bestimmten x -Wert die zerfallenen Austenitmengen in Abhängigkeit von der Zeit bekannt sind, so können sie für andere x -Werte durch Multiplikation der Zeitordinaten mit Z/Z_w abgeleitet werden.

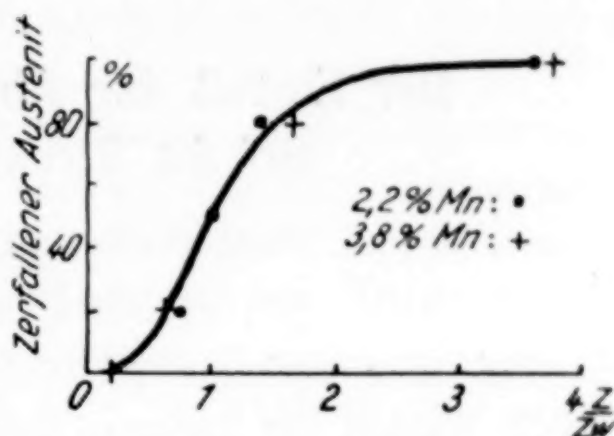


Fig. 6. Transformierte Kurven der Fig. 5

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1933.

Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Struktur der Eutektika

Von G. TAMMANN und G. MORITZ

Mit 6 Figuren im Text

Bei sehr geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten, also bei geringen Werten der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, wird die Struktur eines Eutektikums körnig, bei größeren Abkühlungsgeschwindigkeiten dagegen faserig.

Dieser Unterschied entspricht dem der Struktur chemisch homogener Stoffe. Bei kleinen Unterkühlungen, im Gebiet *A* der Fig. 1, kristallisieren gedrungene, flächenreiche Kristalle, bei größeren Unterkühlungen im Gebiet *B* wachsen in die unterkühlte Schmelze Kristallfäden. Die Enden dieser Fäden liegen in einer Ebene senkrecht zur Rohrachse, und die Geschwindigkeit der Bewegung dieser Front in die Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit und der Unterkühlung kann gemessen werden. Die Ab-

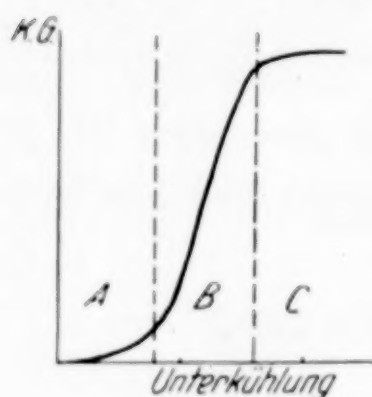


Fig. 1

hängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) von der Unterkühlung gibt die Kurve der Fig. 1 wieder.

Der Unterschied in der Ausbildung der bei verschiedenen Unterkühlungen und verschiedenen Geschwindigkeiten sich bildenden Kristalle ist darauf zurückzuführen, daß die K. G. für jede Kristallebene einen anderen Wert hat, also ein Vektor ist. Bei kleinen Unterkühlungen sind die Werte dieser Vektoren wenig unterschieden, daher entstehen gedrungene Kristalle, bei größeren Unterkühlungen wächst aber der K. G.-Vektor der Endebene der Kristallfäden gegen die der anderen möglichen Ebenen sehr stark an, was die Bildung der Fäden zur Folge hat.

Eine ganz ähnliche Kurve gibt auch die Abhängigkeit der K. G. einer eutektischen Schmelze von der Unterkühlung wieder.¹⁾ Auch

¹⁾ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 27.

hier bilden sich im Gebiet *A*, bei kleiner Unterkühlung, einzelne größere Kristalle der Bestandteile der Schmelze, die sich wie beim Pb-Sb-Eutektikum durch die Differenz ihrer Dichte voneinander trennen.¹⁾ Die weniger dichten Sb-Kristalle steigen in die oberen Teile der Schmelze, die dichteren Pb-Kristalle sinken in die unteren Teile.

Im Gebiet *B*, bei größeren Unterkühlungen, schießen aber auch in die eutektischen Schmelzen die Kristallfäden ihrer Bestandteile. Auch hier liegen die Fadenenden beider oder dreier Kristallarten in einer Front, auch wenn ihre K.G.-Werte in den Schmelzen der reinen Komponenten sehr verschieden sind.

Die Abhängigkeit der K.G. von der Unterkühlung wird sowohl für die Schmelzen chemisch homogener Stoffe als auch für eutektische Schmelzen durch den Abfluß der Kristallisationswärme bestimmt. Bei kleinen Unterkühlungen fließt die Kristallisationswärme langsam ab, weil das Temperaturgefälle klein ist, bei größeren schneller, weil das Temperaturgefälle stark anwächst.

Zur Bedingung des Abflusses der Kristallisationswärme kommt bei der Kristallisation eutektischer Schmelzen noch die Trennung der Bestandteile hinzu. Die Bedingung bestimmt die Dicke der Kristallfäden beider Bestandteile und ihre gegenseitige Lagerung. Die Trennung der Bestandteile der eutektischen Schmelze kann nur durch ihre Diffusion an die Enden der Kristallfäden erfolgen. Diese Behauptung genügt zum Verständnis der vier folgenden Tatsachen.

1. Die Enden der Kristallfäden der verschiedenen Bestandteile einer binären, ternären oder polynären eutektischen Schmelze liegen in einer Front.

2. Mit wachsender K.G. werden die Fäden der Eutektika dünner und können unter die Grenze mikroskopischer Wahrnehmung sinken.

3. In einem binären Eutektikum sind in einem Schnitt senkrecht zu den Fadenachsen die Fadenquerschnitte nicht statistisch regellos verteilt, sondern die eine Fadenart umgibt die andere.

4. Die K.G. eines Eutektikums ist erheblich kleiner als die kleinste K.G. seiner Bestandteile im unvermischten Zustand.

Es folgt die Ableitung dieser Sätze aus den Diffusionsbedingungen während der Kristallisation.

1. Durch Diffusion der *A*-Moleküle aus der Schmelze an die Enden der *A*-Fäden wird die Schmelze *B*-reicher, es muß also das

¹⁾ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 325.

Ende eines benachbarten *B*-Fadens ebenfalls wachsen. Durch die Vorschrift, daß bei der Kristallisation einer eutektischen Schmelze die Trennung der Bestandteile vor sich gehen muß, werden die Fadenenden in einer Front gehalten. Wenn die Zusammensetzung der Schmelze von der eutektischen abweicht, so schießen vor der Front der eutektischen Kristallisation *A*- oder *B*-Nadeln in die Schmelze, je nachdem sie *A*- oder *B*-reicher als die eutektische ist.

2. Die an das Ende eines Fadens diffundierende *A*-Menge ist gleich dem Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten *D*, dem Fadenquerschnitt *q*, dem Konzentrationsgefälle dc/dx und der Zeit *Z*:

$$M = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot Z$$

oder, bezogen auf die Einheit des Querschnittes:

$$\frac{M}{q} = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot Z.$$

Die Konzentration von *A* in der eutektischen Schmelze, *c*, ist an den Enden der *A*-Fäden sehr klein, daher ist das Gefälle

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\text{Konzentration von } A}{\text{Diffusionsweg}}.$$

Wenn mit wachsender Unterkühlung M/q wächst, so ändert sich *D* in der Flüssigkeitsschicht am Ende der *A*-Fäden nicht merklich, *Z* nimmt sogar ab. Damit M/q wächst, muß also dc/dx stark wachsen. Das ist nur möglich, wenn der Diffusionsweg stark abnimmt. Es muß also mit wachsender Unterkühlung, wachsender K.G., die Dicke der Fadenenden von *A* abnehmen. Dasselbe gilt für die *B*-Fäden.

3. Der Vorschrift: bei schneller eutektischer Kristallisation haben sich die beiden Stoffe zu trennen, wird nicht nur durch die Abnahme der Nadeldicke Rechnung getragen, sondern auch durch eine besondere Anordnung der beiden Nadelarten. Die eine Nadelart wird von der anderen umgeben.¹⁾ Durch diese Anordnung werden die Diffusionswege gleicher, und längere werden ausgeschaltet. Wären die Nadelquerschnitte im Gesamtquerschnitt statistisch verteilt, so würden die Diffusionsgefälle an verschiedenen Stellen der Fadenenden gegen die Schmelze sehr verschieden werden, und daher die Ablagerung sowohl von *A* als auch von *B* an den Stellen, an denen sich die *A*- oder *B*-Nadelenden häufen, sehr verlangsamt werden. Hier würden die betreffenden Nadeln sehr viel langsamer wachsen

¹⁾ R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 425.

als an den Stellen, an denen *A*- und *B*-Nadeln abwechseln. Nun lehrt aber die Beobachtung bei der Kristallisation durchsichtiger eutektischer Schmelzen, daß die Enden aller Kristallfäden in einer Front senkrecht zur Rohrachse liegen. Schon diese Beobachtung weist darauf hin, daß die Konzentrationsgefälle über die ganze Front von derselben Größenordnung sind, und das kann nur eintreten, wenn die Nadeln der einen Art von denen der anderen umgeben sind.

4. Durch die Bedingung der Trennung der Bestandteile der eutektischen Schmelze, welche durch die relativ langsame Diffusion erfolgt, werden die linearen K.G. der Bestandteile im reinen Zustande stark hinabgedrückt. Für durchsichtige Schmelzen organischer Stoffe ist das an mehreren Beispielen gezeigt worden.¹⁾

Das Schrumpfen der Kristallfäden

Die gefaserte Struktur der Eutektika kann sich durch Schrumpfen der Nadeln wesentlich ändern. Erhitzt man eine Gußlamelle oder einen gefaserten eutektischen Draht auf eine Temperatur unter ihrer eutektischen, so sieht man, daß die dünnen Fasern sich verdicken und dann in einzelne Teile zerfallen, die sich abrunden. Je näher die Temperatur der eutektischen liegt, desto schneller vollzieht sich die Schrumpfung. Auch während der eutektischen Kristallisation kann schon Schrumpfung der Fasern eintreten.

Die Bedingung für den Eintritt des Schrumpfens eines Drahtes ist: Die Oberflächenspannung muß größer werden als die Elastizitätsgrenze des auf Zug beanspruchten Drahtes.

Wenn die Seitenlänge des quadratischen Drahtquerschnittes d ist, so ist die Oberflächenspannung, welche an seinen vier Seiten-ebenen zusammenziehend in der Richtung der Drahtachse wirkt, $4\gamma d$ und seine Elastizitätsgrenze $E d^2$. Wird $4\gamma d > E d^2$, so tritt Schrumpfung ein.

Wenn $\gamma = 1$ g/mm und $E = 1000$ g/mm sind, so tritt Schrumpfung ein, wenn die Drahtdicke unter 0,004 mm sinkt.

Mit wachsender Temperatur nimmt E erheblich schneller ab als γ , daher ist auch, wenn E bei 20°C hoch liegt, $E > 40$ kg/mm² ist, doch bei höheren Temperaturen die Möglichkeit des Schrumpfens vorhanden. Bei dieser Elastizitätsgrenze würden Drähte unter der Oberflächenspannung $\gamma = 1$ g/mm schrumpfen, wenn ihre Dicke unter 0,0001 mm sinkt.

¹⁾ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 27.

Allerdings sind die Bedingungen für das Schrumpfen eines freien Drahtes anders als für die Fasern eines Eutektikums. An ihren Berührungsflächen wird die Oberflächenspannung wahrscheinlich kleiner sein als die der freien Faser an einem indifferenten Gase, wie die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten kleiner ist als die jeder derselben gegen Luft. Bei der Kristallisation der Eutektika findet in der Regel eine Volumenverkleinerung statt, daher werden an einzelnen Stellen die Fasern durch feine Hohlräume voneinander getrennt sein. Es ist also zu erwarten, daß das Schrumpfen der Fasern nicht gleichmäßig der ganzen Länge nach erfolgt, sondern daß sie sich in kurze Stücke teilen, welche einzeln weiter schrumpfen, was den Beobachtungen entspricht.

Die Schrumpfung der Fasern in einem Eutektikum kann eine Kornvergrößerung vortäuschen. Eine solche kann aber nur dann eintreten, wenn sich Kristallite desselben Metalls berühren. Sofern eine solche Berührung in einem Eutektikum nicht stattfindet, tritt auch ein eigentliches Kornwachstum nicht auf.¹⁾

Versuchsergebnisse

Es wurden die Strukturen der binären, ternären und quaternären Eutektika der Metalle Bi, Cd, Pd, Sn und Zn in Abhängigkeit von ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit untersucht. Dazu dienten die Ebenen von Gußlamellen, die sich an einer polierten, schwach oxydierten Metallplatte beim Aufgießen der Schmelzen bilden. Die Abkühlungsgeschwindigkeit konnte durch Anheizen der Platte auf verschiedene Temperaturen verändert werden. Die Temperatur der Platte wurde durch ein Thermoelement gemessen, das sich in einer Bohrung der Metallplatte befand.

Binäre Eutektika

Bi 59,8% — Cd 40,2%, Schmelzpunkt 146°

Bi 56,6% — Pb 43,4%, Schmelzpunkt 125°

Bi 58,0% — Sn 42,0%, Schmelzpunkt 136°.

Gießt man etwa 3 g der eutektischen Schmelzen von Bi-Pb oder Bi-Sn auf die Messingplatte, welche etwas über die Temperatur ihres Schmelzpunktes erhitzt worden war und sich mit einer Geschwindigkeit von 10°/Min. abkühlte, so bilden sich kleine eckige Bi-Kristalle umgeben von Pb oder Sn. Fasern von Bi entstehen

¹⁾ G. TAMMANN u. K. DAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 113.

bei dieser Abkühlungsgeschwindigkeit noch nicht. Solche entstehen im Bi-Cd-Eutektikum schon bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $5^{\circ}/\text{Min}$. Fig. 2 gibt von der so entstandenen Struktur ein schematisches Bild. Bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $10^{\circ}/\text{Min}$. besteht fast die ganze Gußlamelle aus zentral gefaserten Polygonen. Gießt man die Schmelze auf die kalte Messingplatte, so werden die Fasern so fein, daß die Ebene des Gußplättchens homogen erscheint. Dasselbe gilt auch für die auf die kalte Messingplatte gegossenen eutektischen Schmelzen von Bi-Pb und Bi-Sn. Das Wismut hat eine größere Neigung, in gedrungenen scharfkantigen Formen zu erstarren, als die anderen Metalle. Das deutet wohl darauf hin, daß die Vektoren der K.G. beim Bi sich mit der Unterkühlung der Schmelze nicht so stark ändern wie bei anderen Metallen. Außer-



Fig. 2. Bi-Cd-Eut. Abkühlungsgeschwindigkeit. $5^{\circ}/\text{Min}$.

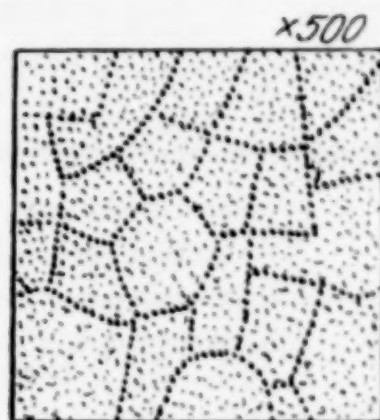


Fig. 3. Sn-Zn-Eut. abgeschreckt

dem bilden sich um primär ausgeschiedene Bi-Kristalle, eingebettet in Eutektika, Höfe, welche frei von eutektisch kristallisierten Bi-Partikeln sind.¹⁾ Es scheint also die Diffusionsgeschwindigkeit des Bi größer zu sein als die der anderen Metalle, welche das betreffende Eutektikum bilden.

Sn 90,6% — Zn 9,4%, Schmelzpunkt 200°

Gießt man 3 g des flüssigen Eutektikums Sn-Zn auf eine kalte Messingplatte, so daß die Dicke der Lamelle 1—2 mm beträgt, so sieht man nach dem Ätzen sowohl auf der unteren als auch auf der oberen Seite der Gußlamelle zahllose sehr kleine Flecke, von denen ein Teil in Reihen angeordnet ist (Fig. 3). Von der unteren kalten Seite sind senkrecht zur Gußlamelle zahllose sehr dünne Zn-Fäden gewachsen, umgeben von Sn. Gießt man jedoch dieselbe Menge des flüssigen Eutektikums auf die Messingplatte, die $10\text{—}20^{\circ}$ über den

¹⁾ A. A. BOTSCHWAR u. K. W. GOREW, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1932), 166.

Schmelzpunkt des Eutektikums erhitzt worden war, so sieht man bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 5–30°/Min. sowohl auf der oberen als auch auf der unteren Seite der Gußlamellen eine polygonale Struktur (Fig. 4). In jedem Polygon strahlen die Zn-Fäden

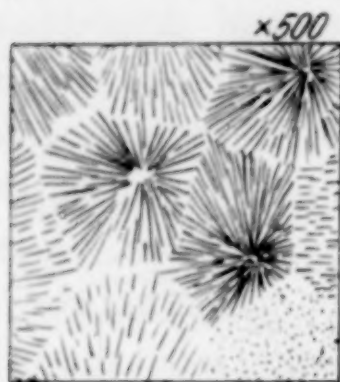


Fig. 4. Sn-Zn-Eut. Abkühlungsgeschwindigkeit 10°/Min.

von der Mitte des Polygons aus. Die Grenzen der Polygone als schwach vertiefte Rillen sind in diesem Fall nicht zu erkennen. Die Kristallisation ist von einzelnen, regellos in der Schmelze verteilten Zentren ausgegangen. Für diese beiden Arten der Gußlamellen wurde das Schrumpfen der Zn-Nadeln in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer bei 182° verfolgt. Die betreffenden Resultate sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1

	Die Gußlamelle auf der kalten Messingplatte	Die Gußlamelle auf der Messingplatte, die sich mit 5°/Minute abkühlte
Ausgangsstruktur	Kreisförmige Partikel von 0,1–0,3 μ Durchmesser	95% Nadeln 0,2–0,4 μ dick, bis 40 μ lang. 5% kreisförmige Partikel 0,3–0,6 μ Durchmesser
Erhitzungsdauer 1 Stunde	Kreisförmige Partikel von 0,5–1,5 μ Durchmesser	70% Nadeln 0,3–0,6 μ dick, bis 20 μ lang. 30% kreisförmige Partikel 0,4–0,8 μ Durchmesser
Erhitzungsdauer 3 Stunden	Kreisförmige Partikel von 1,5–3 μ Durchmesser	40% Nadeln 0,5–1,5 μ dick, bis 10 μ lang. 60% kreisförmige Partikel 1–2 μ Durchmesser
Erhitzungsdauer 5 Stunden	Kreisförmige Partikel von 3–6 μ Durchmesser	15% Nadeln 1–2 μ dick, bis 8 μ lang. 85% kreisförmige Partikel 2–4 μ Durchmesser

Durch Schrumpfen der Nadeln senkrecht zu den beiden Oberflächen der Gußlamellen tritt eine Verdickung auf etwa das 20fache im Laufe von 5 Stunden ein. Auf den radial gefaserten Teilen der Gußlamellen schrumpfen die Zn-Nadeln, indem sich ihre Länge auf den fünften Teil verkürzt und ihre Dicke auf das 8fache zunimmt.

Cd 30% — Sn 70%, Schmelzpunkt 176°

Die Schmelztemperatur dieses Eutektikums liegt 24° tiefer als die des Zn-Sn-Eutektikums. Trotzdem schrumpfen die Cd-Fasern in diesem Eutektikum schneller als die Zn-Fasern im Sn-Zn-Eutektikum, da die Elastizitätsgrenze des Cd erheblich tiefer liegt als die des Zn. Um die Schrumpfung während der langsamen Abkühlung

auf der vorgeheizten Metallplatte nicht zu weit vorschreiten zu lassen, wurde gleich nach der Kristallisation die Gußlamelle mit kaltem Wasser abgeschreckt. Die nach dem Erhitzen auf 142° nach verschiedenen Zeiten gemessenen Faserdicken sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 2

	Die Gußlamelle auf der kalten Messingplatte	Die Gußlamelle auf der Messingplatte, die sich mit 5° /Minute abkühlte
Ausgangsstruktur	Kreisförmige Partikel von $0,3 \mu$ Durchmesser	$50^{\circ}/_{0}$ Fasern $0,5-1 \mu$ dick, $50^{\circ}/_{0}$ kreisförmige Partikel $1-6 \mu$ Durchmesser
Erhitzungsdauer 1 Stunde	Kreisförmige Partikel von $1,5 \mu$ Durchmesser	$40^{\circ}/_{0}$ Fasern $0,5-1 \mu$ dick, $60^{\circ}/_{0}$ kreisförmige Partikel $1-6 \mu$ Durchmesser
Erhitzungsdauer 5 Stunden	Kreisförmige Partikel 3μ Durchmesser	$30^{\circ}/_{0}$ Fasern, $70^{\circ}/_{0}$ kreisförmige Partikel
Erhitzungsdauer 30 Stunden	Kreisförmige Partikel von 4μ Durchmesser	$5^{\circ}/_{0}$ Fasern, $95^{\circ}/_{0}$ kreisförmige Partikel

Cd $20^{\circ}/_{0}$ — Pb $80^{\circ}/_{0}$, Schmelzpunkt 249°

Cd $84^{\circ}/_{0}$ — Zn $16^{\circ}/_{0}$, Schmelzpunkt 263°

Pb $36^{\circ}/_{0}$ — Sn $64^{\circ}/_{0}$, Schmelzpunkt 181° .

Auch bei diesen Eutektika tritt der beschriebene Unterschied in der Struktur der Gußlamellen auf einer kalten und einer vorgeheizten Messingplatte klar hervor. Auch bei diesen ist die Schrumpfung der Nadeln deutlich zu erkennen. Je feiner die Nadeln mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit werden, um so schneller tritt die Schrumpfung bei derselben Temperatur ein, und je höher die Temperatur ist, auf die das Eutektikum erhitzt wurde, um so schneller vollzieht sich die Schrumpfung. Gießt man auf die kalte Messingplatte die Schmelzen der Eutektika Cd-Pb und Cd-Zn, so sind nach dem Ätzen der Gußlamelle auf ihr sehr kleine Flecke zu erkennen. Auf der ebenso erzeugten Gußlamelle des Eutektikums Pb-Sn sind aber nach dem Ätzen auch bei 720facher Vergrößerung Flecke nicht mehr zu erkennen.

Die Struktur der aus den eutektischen Schmelzen Sn-Zn, Cd-Sn, Cd-Pb, Cd-Zn, Pb-Sn gezogenen Drähte

Nach dem Verfahren von CZOCHRALSKI wurden aus den eutektischen Schmelzen Drähte von etwa 2 mm Durchmesser gezogen. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/Min. bestehen die Drähte in der Regel aus zentral gefaserten Polygonen, von denen 3—6 auf

den Querschnitt gehen. Bei größeren Ziehgeschwindigkeiten von mehr als 20 mm/Min. bestehen die Drähte aus Fasern, die man nach dem Ätzen auf der Oberfläche der Drähte längs der ganzen Drahtlänge verfolgen kann. Diese Fasern setzen nicht an einer Stelle zugleich ab, sondern, wenn beim Verschieben des Drahtes in seiner Längsrichtung unter dem Mikroskop eine Faser absetzt, so verlaufen doch die anderen ungestört weiter.

Interferenzfarben

Beleuchtet man eine Gußlamelle oder einen gefaserten Draht, deren Faserung nach dem Ätzen unter dem Mikroskop sichtbar ist, mit dem gelben Licht der *D*-Linie, so sieht man, wenn das Licht senkrecht zur Faserung fällt, dunkle und helle Streifen. Im Sonnenlicht sieht man bunte Streifen aller Spektralfarben, deren Farbe sich mit dem Einfallswinkel des Sonnenlichtes ändert. Auch wenn die Faserung bei 720facher Vergrößerung nicht mehr auflösbar ist, entstehen die beschriebenen Interferenzfarben. Die gefaserten Gußlamellen und Drähte wirken wie schlecht geteilte ROWLAND'sche Gitter.

Ternäre Eutektika

Bi 52% — Cd 8% — Pb 40%, Schmelzpunkt 91,5°

Bi 54% — Cd 20% — Sn 26%, Schmelzpunkt 104°.

Bei langsamer Abkühlung erkennt man in den beiden Eutektika kleine wohlausgebildete Bi-Kristalle und dunkel geätzte, regellos verteilte Cd-Nadeln in einer aus Pb oder Sn bestehenden Grundmasse. Bei schneller Abkühlung erscheinen die Flächen der Gußlamellen bei 720facher Vergrößerung homogen.

Pb 32% — Cd 18% — Sn 50%, Schmelzpunkt 145°

Zn 2% — Cd 25% — Sn 73%, Schmelzpunkt 163°.

Das Pb-haltige Eutektikum ist schon bei geringer Abkühlungsgeschwindigkeit faserig. Man erkennt nach dem Ätzen dunkle Fasern aus Pb und Cd auf hellem Grund aus Sn. In diesem Eutektikum schrumpfen die Fasern auch bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit nicht, da die Temperatur der eutektischen Kristallisation tiefer liegt als bei den binären Eutektika. Bei dem Zn-haltigen Eutektikum, dessen Schmelzpunkt höher liegt, schrumpfen dagegen die Cd-Nadeln sehr erheblich, während die Zn-Nadeln ihre Form behalten. Auf der Oberfläche von Gußlamellen beider Legierungen, die durch Abschrecken der flüssigen Legierungen erhalten wurden, erkennt man

sehr kleine, dunkel geätzte kreisförmige Bezirke auf hellem Grund. Diese Gußlamellen scheinen also aus Cd- und Pb- bzw. Cd- und Zn-Nadeln zu bestehen, die senkrecht zu den Oberflächen der Gußlamellen in der Grundmasse aus Sn verlaufen.

Bei den binären Eutektika konnte gezeigt werden, daß die eine Nadelart von der anderen umgeben wird. Diese Struktur entspricht der Trennungsbedingung beider Komponenten durch Diffusion. Auch bei ternären Eutektika muß diese Bedingung dahin wirken, daß eine geregelte Anordnung der drei Nadelarten in Schnitten parallel zur Kristallisationsgrenze entsteht. Eine solche geregelte Anordnung gibt Fig. 5 wieder. Bei dieser Anordnung sind die Diffusionswege für gleiche Volumenanteile der Komponenten am Eutektikum an der Kristallisationsgrenze viel weniger verschieden als bei regelloser Verteilung. Eine geregelte Verteilung der drei Kristallarten im ternären Eutektikum ist von BOTSCHWAR gefunden worden.¹⁾ Im Cd-Pb-Bi-Eutektikum sind Cd-Nadeln von Pb umgeben und dieses von Bi. Doch sind in diesem Eutektikum Pb und Bi nicht als Nadeln, sondern in unregelmäßigen Formen ausgebildet. In dem sehr fein gefaserten Cd-Pb-Sn-Eutektikum konnte nur erkannt werden, daß die Cd- und Pb-Nadeln in einer Grundmasse aus Sn eingebettet waren, nicht aber, daß ihre Anordnung der der Fig. 5 entspricht.

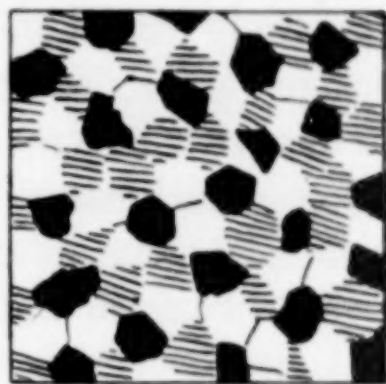


Fig. 5

Kristallisationsgeschwindigkeit

Die Oberfläche der eutektischen Schmelze Cd-Pb-Sn (Schmelzpunkt 145°) läuft bei Temperaturen unterhalb 160° an der Luft nicht an. Da die Oberfläche der Schmelze blank bleibt, läßt sich auf ihr das Wachsen der zentral gefaserten Sphärolithe verfolgen. Durch ihre Faserung heben sich diese Sphärolithe von der blanken Flüssigkeitsebene ab. Etwa 20 g der Schmelze wurden in einem Aluminiumtiegel auf verschiedene Temperaturen unterkühlt. Nach wenigen Minuten bildeten sich auf der blanken Oberfläche der Schmelze zentral gefaserte Kreise, die sich vergrößerten. Die lineare Geschwindigkeit, mit der sich diese Kreise vergrößerten, betrug

bei 140° etwa 0,5 mm/Min.,
 bei 120° etwa 1,5 mm/Min.,
 bei 100° etwa 2,5 mm/Min.

¹⁾ A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 171.

Während ein Sphärolith sich vergrößerte, entstanden in seiner Nachbarschaft noch neue, wodurch die Temperatur der Schmelze anstieg und die K.G. mit der Zeit abnahm. Die angegebenen Werte der K.G. beziehen sich also auf sehr unbestimmte Werte der Unterkühlung. Jedenfalls zeigen sie, daß die K.G. des Eutektikums eine sehr geringe ist.

Das quaternäre Eutektikum

Bi 50% — Cd 10% — Sn 13% — Pb 27%, Schmelzpunkt 70°

Bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°/Min. erstarrt diese Legierung vollständig körnig. Man erkennt nach dem Ätzen rechteckige helle Kristalle aus Bi und dunkle Cd-Nadeln in einem Grunde, in dem sich Pb und Sn nach dem Ätzen mit HCl nicht unterscheiden lassen. Auch wenn man die flüssige Schmelze abschreckt, entstehen nicht Polygone mit zentraler Faserung.

Beobachtet man beim Abkühlen die blanke Oberfläche der flüssigen Legierung, so sieht man folgendes: Es entstehen zunächst an zahlreichen Stellen (etwa 100—500 auf 1 mm²) sehr kleine Hügelchen, die wahrscheinlich durch unter den Hügelchen befindliche Kristalle erzeugt werden. Dann entstehen an sehr viel weniger Stellen kreisförmige Bezirke, die sich langsam vergrößern.

Die Härte in Abhängigkeit von der Struktur der eutektischen Legierung Sn—Zn

Wenn das Eutektikum grobkörnig ist, so liegen in einer Legierungsreihe, bestehend aus den Kristalliten der beiden Komponenten die Härten auf einer Geraden, welche die Härtewerte der beiden Komponenten miteinander verbindet. Mit Abnahme des Korns des Eutektikums tritt eine Erhöhung der Härte ein, die bei der eutektischen Konzentration am größten ist.¹⁾ Besonders für das Eutektikum Ag—Cu ist die Zunahme der Härte mit abnehmender Korngröße nachgewiesen worden. Bei dieser Legierung wie bei vielen anderen kann aber beim Erhitzen zwecks Kornvergrößerung eine Abnahme der Härte durch Ausscheidung aus den übersättigten Mischkristallen eintreten. Daher ist der Einfluß der Korngröße auf die Härte in eindeutiger Weise nur dann nachweisbar, wenn die beiden Metalle im festen Zustand sich gegenseitig nicht lösen. Dieser Forderung entsprechen Sn und Zn.²⁾ Aus ihrer eutektischen Schmelze wurde

¹⁾ N. S. KURNAKOW u. A. N. ACHNASAROW, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 185.

²⁾ R. LORENZ u. D. PLUMBRIDGE, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 228.

eine Gußlamelle *a* bei geringer Abkühlungsgeschwindigkeit und eine bei hoher *b* hergestellt. Auf den Kristalliten der Gußlamelle *a* strahlen die beiden Fadenarten von einem Zentrum in der Mitte jedes Kornes aus. In der Gußlamelle *b* waren die Fäden in den Kristalliten senkrecht zur Oberfläche der Gußlamelle. In Fig. 6 sind die Durchmesser der Kugeleindrücke (Durchmesser der Kugel 2,37 mm, Belastung 8,1 kg, Belastungsdauer 30 Sek.) in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer auf 182° angegeben. Mit wachsender Erhitzungsdauer nimmt die Härte ab. Aus Tabelle 1, S. 420 ist zu ersehen, daß mit der Erhitzungsdauer die Fasern sich erheblich verdicken, dementsprechend nimmt auch die Härte mit der Erhitzungszeit ab.

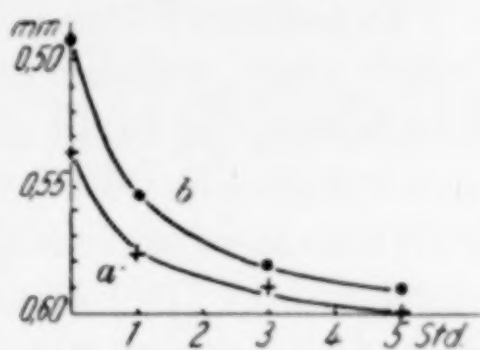


Fig. 6. Sn-Zn-Eut. Abhängigkeit der Härte von der Erhitzungsdauer

Die Zerreißfestigkeit von Drähten, gezogen aus der eutektischen Schmelze Cd-Pb-Sn

Die aus der Schmelze mit einer Geschwindigkeit von mehr als 20 mm/Min. gezogenen Drähte bestehen aus Cd- und Pb-Nadeln, die parallel nebeneinander in der Richtung der Drahtachse in einer Grundmasse aus Sn verlaufen. Bei der niedrigen eutektischen Temperatur ist ein Schrumpfen der Nadeln noch nicht zu bemerken. Die Zerreißfestigkeit der so hergestellten Drähte ist bedeutend größer als die von Drähten, welche aus zentral gefaserten Polygonen bestehen. Solche Drähte erhält man durch Aufsaugen der Schmelze in Glasrohr. Berechnet man die Zerreißfestigkeit des Eutektikums nach der Mischungsregel aus der Zerreißfestigkeit der Komponenten, so ergibt sich eine Zerreißfestigkeit von nur 300 kg/cm². Die Zerreißfestigkeit der parallel zur Drahtachse gefaserten Drähte beträgt etwa 1000 kg/cm² und die der Drähte aus zentral gefaserten Polygonen etwa 500 kg/cm².

Aus eutektischen Schmelzen können nicht immer Drähte gezogen werden, die aus Fasern geordnet in der Längsrichtung bestehen. Auch wenn die eutektische Zusammensetzung eingehalten wird, so kann zuerst die Kristallisation der einen Komponente eintreten, der dann die eutektische folgt. Beim Ziehen von Drähten aus der eutektischen Schmelze des an C gesättigten γ -Mischkristalls und des Fe₃C (95,8% Fe — 4,2% C, Schmelzpunkt 1145°) kristallisiert primär der gesättigte γ -Mischkristall dendritisch. Dadurch wird das Eutek-

tikum reich an Fe_3C . Auch bei der höchsten Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/Min. konnte ein Draht aus parallel gerichteten Fasern des gesättigten γ -Mischkristalls und des Fe_3C nicht erhalten werden.

In anderen Fällen gelingt die Herstellung der parallel gefaserten Drähte nicht, weil bei der eutektischen Kristallisation sich Sphärolithe bilden, der Draht also aus kleinen Sphärolithen besteht, deren radiale Fasern in jeder beliebigen Richtung zur Drahtachse verlaufen. Zieht man aus dem flüssigen Ag-Cu-Eutektikum (72% Ag — 28% Cu, Schmelzpunkt 778°) Drähte, so bestehen diese auch bei einer Ziehgeschwindigkeit von 20 mm/Min. aus Sphärolithen, an deren Rändern die Faserung bei 720facher Vergrößerung zu erkennen ist, in deren Mitte aber die Faserung mikroskopisch nicht auflösbar ist.

Die Erscheinung, daß bei hinreichend schneller Kristallisation eutektischer Schmelzen die Nadeln so fein werden, daß sie mikroskopisch nicht mehr zu unterscheiden sind, hat ihr Analogon bei der Kristallisation organischer Stoffe, welche Farbstoffe enthalten. Bei hinreichenden Unterkühlungen entstehen aus ihnen homogen gefärbte Kristalle, in denen die Farbstoffe so fein verteilt sind, daß auch bei starken Vergrößerungen die Kristalle homogen gefärbt erscheinen. Es konnte gezeigt werden, daß diese homogen gefärbten Kristalle in der Regel nicht Mischkristalle sind, sondern daß sie den Farbstoff in submikroskopisch feiner Verteilung enthalten.¹⁾

¹⁾ G. TAMMANN u. F. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 65.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1933.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 10. November 1933